

# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN  
**THAN KÁROLY**

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA.

**ILOSVAY LAJOS**  
BIZOTTSÁGI ELNÖK

**BUCHBÖCK GUSZTÁV**  
**SZARVASY IMRE**

**BUGARSZKY ISTVÁN**  
**VARGA JÓZSEF**  
**'SIGMOND ELEK**

**KARLOVSZKY GEYZA**  
**ZEMPLÉN GÉZA**

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

**PLANK JENŐ**

**XXXIII. ÉVFOLYAM 1927.**

BUDAPEST  
KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1928.





# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT.

XXXIII. évfolyam 1927.

## TARTALOM.

	Oldal
Brummer Ernő: A sósavvízgőzeleg vezetőképességének vizsgálata ... .. 1, 17, 33,	49
— Über die Leitfähigkeit des Chlorwasserstoff-Wasserdampf-gemisches ... ..	52
Buzágh Aladár: A gélek peptizálásáról ... .. 137,	145
— Über die Peptisation der Gele ... ..	151
Dubovitz Hugó: Nagyon sötét (fekete) zsírok alkalifogyasz-tásának (sav- és elszappanosítási számának) meghatározása	81
— Bestimmung der Säure- und Verseifungszahl sehr dunkler Fette ... ..	83
Erdélyi János: Ismeretlen hidroszilikát-gél a székesfehérvári Rácbányából ... ..	133
Erdey-Grúz Tibor: Könyvismertetés ... ..	189
Kertész I. Zoltán: Egyszerű, gyors ammoniameghatározás	135
Klein Pál: Elektromos eljárás gummiárúknak kaucsuktejből való előállítására ... ..	74
— Elektrisches Verfahren zur Herstellnng von Gummiwaren aus Kautschukmilch ... ..	78
Lányi Béla: Reakciókinetikai tanulmány az olajsav katalitikus hidrogénezéséről ... .. 85,	104
— Reaktionskinetische Versuche bei Hydrierung der Ölsäure	109
— Könyvismertetés ... ..	80
Lányi Kálmán: A jód és jódot barna színnel oldó anyagok egyensúlya ... .. 110, 120,	129
— Gleichgewichte des Jods und des Jods braunlösenden Lösungsmittel ... ..	132
Mauthner Nándor: Egy új gallacetophenon szintézise ...	170
— Die Synthese eines neuen Gallacetophenons ... ..	174
— Egy új resacethophenon szintézise ... ..	175
— Die Synthese eines neuen Resacetophenons ... ..	179
— Egy új resorcylaldehyd szintézise ... ..	179
— Die Synthese eines neuen Resorcylaldehyds ... ..	184



Millner Tivadar és Török Gábor: Acuprochlorid photochemiai bomlása .....	164
— Photochemische Zersetzung des Cuprochlorids .....	169
Plank Jenő: Tudósítás a szakosztály üléséről .....	190
Pósa Vilmos: Nemelektrolytek hatása a H <sup>+</sup> - és Cl <sup>-</sup> -ion abszolút alkoholos oldatban mért aktivitására .....	113
— Die Wirkung verschiedener Nichteletrolyte auf die elektrochemische Aktivität der Wasserstoff- und Chlorionen in absolutem Äthylalkohol .....	119
Radványiné Domby Mária: A jód szolvatációja aethylalkohollal, széndisulfidos közegben .....	46,
— Über die Solvation des Jods mit Äthylalkohol im CS <sub>2</sub> als Medium .....	64
Schmid Rezső: A kékszínű kobaltchloridoldatokban foglalt komplex összetételéről .....	7,
— Über die Zusammensetzung des in den blauen Kobaltchloridlösungen enthaltenen Komplexes .....	26
Schönwald Éva: Nemelektrolytek hatása a hydrogen- és chlor-ion aktivitására .....	65,
— Einfluss verschiedener Nichteletrolyte auf die Aktivität der Wasserstoff- und Chlorionen .....	85
Szarvasy Imre: A fémek fényérzékenysége .....	97
— Die Lichtempfindlichkeit der Metalle .....	103
Szelestey Gyula: J <sub>6</sub> molekulák létezéséről a jód széndisulfidos és széntetrachloridos oldataiban .....	13, 27, 38,
— Über die Existenz sechsatomiger Jodmoleküle in Lösungen des Jods in CS <sub>2</sub> und CCl <sub>4</sub> .....	55
Török Gábor: lásd (siehe) Millner Tivadar.	
Urbanek László: A barnaszínű jódoldatokban kimutatható szolvátok összetételéről .....	145,
— Über die Zusammensetzung der in den braunen Jodlösungen nachweisbaren Jodsolvaten .....	164
Vavrinecz Gábor: Borostyánkői pseudophit elemzése .....	185
— Analyse von Pseudophit aus Borostyánkő .....	187
Windisch Richárd: Apró közlemények .....	188



4125

8  
1934

A BIBLIOGRAFIAI  
KÖZPONTTÓL

# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN  
THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

ILOSVAY LAJOS

BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV  
SZARVASY IMRE

BUGARSZKY ISTVÁN  
VARGA JÓZSEF  
'SIGMOND ELEK

KARLOVSZKY GEYZA  
ZEMPLÉN GÉZA

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1927. JANUÁR

✓ XXXIII. ÉVFOLYAM. 1. FÜZET

BUDAPEST

KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

(BUDAPEST, VIII., ESBTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1927.



## TARTALOM.

	Oldal
Brummer Ernő: A sósavvízgőzelegy vezetőképességének vizsgálata	1
Schmid Rezső: A kékszinű cobaltchloridoldatokban foglalt complex összetételéről	7
Szelestey Gyula: $J_6$ molekulák létezéséről a jód széndisulfidos és széntetrachloridos oldataiban	13

### Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépeltessék le, lehetőleg a félív egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefelenyomatokat haladéktalanul javítsák ki, de átszővegezés nélkül.

Minden kézírathoz mellékelendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegen nyelvű kivonat.

A szerzők díjtalanul 25 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal, vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefelenyomatok: dr. Plank Jenő műegyetemi m. tanár címére (Budapest, I., Budafoki-út 8. sz., II. em.) küldendők.



# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

XXXIII. KÖTET.

1927. JANUÁR

1. FÜZET.

## A sósavvizgőzelegy vezetőképességének vizsgálata.

Brummer Ernő-től.

Arrhenius elektrolites disszociáció-elmélete korántsem zárt egész, még fejlődésben van. Az elméletnek megfelelően valamely elektrolit „erősségét” a disszociáció foka szabja meg és a rendszerre Guldberg-Waage törvénye alkalmazható. Újabban az a nézet kezd kialakulni, hogy az erős elektrolitek disszociációja teljes (100%) s így a tömeghatás törvénye csak az ú. n. gyenge elektrolitekre érvényes, amelyeknél disszociálatlan molekulák létezése is feltehető.

A disszociáció-elmélet legérdekesebb és legkevésbé tisztázott része mindvégig mechanizmusának kérdése volt. Azt, hogy egyes oldószerekben ionok képződhetnek és fennmaradhatnak, még kellett magyarázni. Sikerült is — úgy fizikai, mint kémiai folyamatok alakjában — energiaforrásokat találni; az ionok megmaradását pedig Coulomb törvénye alapján a jól disszociáló oldószerek nagy dielektromos állandójával magyarázták.

A disszociáció mechanizmusában jelentős szerep jut az oldódás folyamatának. Hogy az oldó- és disszociálóképesség összefügg, az már abból is kitűnik, hogy a legjobb oldószerek egyszersmind a legjobb „disszociáló” közegek is.<sup>1</sup> Egyesek asszociált molekulákból állanak (pl. víz) és hidrátok általában szolvátok képzésére hajlanak.

Arra, hogy a jól disszociáló oldószerek dielektromos állandója nagy, elsőízben Nernst mutatott rá.<sup>2</sup> A Coulomb-féle összefüggés  $p = \frac{e_1 e_2}{D r^2}$  alapján azt várjuk, hogy a disszociáció foka a dielektromos állandó első hatványával arányosan növekedjék. Ez azonban nincsen így. A disszociációfok általában sokkal erősebben változik, mint az oldószerek dielektromos állandója.<sup>3</sup>

A nagy dielektromos állandó azonban nemcsak a rekombináció-lehetőség, hanem — Kossel szerint — a disszociáláshoz szükséges munka csökkenésére is mutat.<sup>4</sup>

A vegyülés alkalmával — Kossel felfogásának megfelelően — az egyik atom elektronrendszere a másik atomtól átvett elektronokkal kiegészítődik (negatív ionná válik). Így pl. a Na és Cl<sub>2</sub> egyesülése alkalmával a Na-atom egy elektront ad a Cl-nak, miáltal maga pozitív atomionná lesz; elektron-

<sup>1</sup> L. pl. Brühl: Zeitschr. f. phys. Chem. 27, 319 (1898) és 31, 1 (1889); ezenkívül Walden munkáit u. i. (1903—1908).

<sup>2</sup> W. Nernst, Gött. Nachr. 12 (1893) és Ztschr. f. phys. Chem. 13, 531 (1894).

<sup>3</sup> L. pl. F. Krüger: Zeitschr. f. Elektrochem. 17, 453 (1911).

<sup>4</sup> W. Kossel: Zeitschr. f. Elektrochem. 26, 314 és 503—508. o. (1920).



konfigurációja eközben neontípusúvá válik. A chlór pedig, elektrongyűrűit a felvett elektronnal argontípusúra kiegészítve, negatív ionná alakul.<sup>1</sup> A keletkezett ionok nem „szabadok”, amennyiben a kristályrácsban, ez esetben (NaCl) az atomionrácsban, kötve vannak.<sup>2</sup> Ahhoz, hogy szabaddá válhassanak, munkavégzésre van szükség. Ez az ionizáló energia (Ionentrennungsenergie) a  $\text{Na}^+$  és  $\text{Cl}^-$  esetében kb.  $5 \cdot 4 \cdot 10^{-12}$  erg.

Hogy oldódáskor a disszociáció bekövetkezik (az ionrács szétesik), az teszi érthetővé, hogy az ionizáló munka ( $A$ ) a közeg dielektromos állandója arányában kisebbé válva (tehát pl. víz esetében  $A' = A \cdot \frac{1}{81}$ ) eléri azt az értéket, mely egy normális hőmérsékletű oldószermolekula átlagos kinetikai energiájának megfelel. Gőzállapotban a disszociáció sokkal nehezebben áll elő, mert a gőzök dielektromos állandója az egységtől csak igen kevésel, (néhány századrésszel) tér el s így itt az egész  $A' = A = 5 \cdot 4 \cdot 10^{-12}$  ergnyi energiára szükség van.

Az oldószerbe került ionok elválasztását (disszociálását) tehát a feloldással egyidőben a folyadékmolekulák hőmozgásának energiája végezné el.<sup>3</sup>

Krüger szerint<sup>4</sup> az elektrolites disszociáció és oldódási tenzió közös okra, az ultravörös sugárzásra vezethető vissza. A hősugárzás sűrűsége ugyanis a dielektromos állandó  $3/2$  hatványával arányos s így a nagy dielektromos állandójú közegek disszociáltató hatása érthető. A disszociáció energiaforrása ezek szerint a disszociáló közegek ultravörös sugárzása.

A disszociáció jelenségének energiaforrását sokan kémiai folyamatokban látják.

Oldódás, vagy hígítás alkalmával mindig fellépnek hőváltozások, melyek oka nem lehet más, mint az oldódó anyag és az oldószer molekuláinak egymáshatása. Az ezek között működő erők munkája az oldódási hő.

Az egymáshatás terméke sokszor közvetlenül kimutatható. Máskor csak egyes jelekből következtethetünk az egyesülésre. Ilyen folyamat például a hidratáció,<sup>5</sup> vagy általában a solvatáció. Ennek mértéke csak bizonytalanul állapítható meg, mivel az ionokhoz tapadó oldószermolekulák közül a szélsők kötése laza és így éles különbség a kötött, illetőleg szabad molekulák között nincsen.

Hogy a disszociáció az oldódó anyag és az oldószer között lejátszódó kémiai folyamat következménye, azt régen sejtették. Így Ciamician<sup>6</sup> már erre az okra vezette vissza a disszociációt. Erre az álláspontra helyezkedik A. Hantzsch és P. Walden is. Utóbbi M. Czentnerszwerrel számos solvátot is kipreparált.

<sup>1</sup> W. Kossel: Valenzkräfte u. Röntgenspektren. (II. kiad., 17. o., 1924.) — L. még Sommerfeld összefoglalását (Atombau und Spektrallinien, IV. kiad., 168. és következő lapok, Braunschweig, 1924).

<sup>2</sup> M. Born: Der Aufbau der Materie. (II. kiad., 14., 43. és 65. o., 1922.)

<sup>3</sup> Nernst ugyancsak a hőenergiát tartja a disszociáció energiaforrásának. Theor. Chem. 8—10. kiad., 432. o. (1921.)

<sup>4</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 17, 453 (1911).

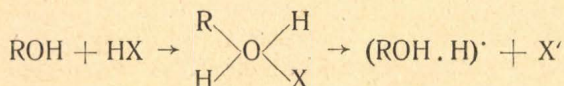
<sup>5</sup> L. pl. M. Le Blanc: Lehrbuch d. Elektrochem. 9—10. kiad., 1922. Ezenkívül R. Fricke: Über Molekül u. Ionenhydrate (Zeitschr. f. Elektrochem. 28, 161, 1922); továbbá N. R. Dhar: Hydration von Ionen, Kolloiden u. Gelen (Zeitschrift f. Elektrochem. 31, 261, 1925) stb.

<sup>6</sup> G. Ciamician: Zeitschrift f. phys. Chemie 6, 403 (1890) és Die Naturw. 9, 993 (1921).

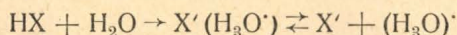


Walden szerint a savak és bázisok csak olyan oldószerekben vezetnek, amelyek OH-, NH<sub>2</sub>- vagy NH-csoportot tartalmaznak<sup>1</sup> (pl. H<sub>2</sub>O, alkohol stb.), míg más oldószerekben egyáltalán nem, vagy csak nagyon rosszul. Ezzel szemben a sók disszociációja nem függ ennyire az oldószertől.

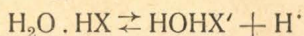
Ezek alapján a savakat olyan álelektrolitoknak (Pseudoelektrolyte) tekinti, amelyek csak az oldószer hatására válnak elektrolitokká. Feltehető, hogy elsősorban oxoniumvegyületek keletkeznek; ezek azután disszociálódnak. Így Walden szerint:<sup>2</sup>



és Hantzsch szerint:<sup>3</sup>



Werner hasonló folyamatot tart valószínűnek,<sup>4</sup> csak hogy szerinte a hidrátmolekuláról (oxoniumvegyület) a H'-ionok disszociálnának le:

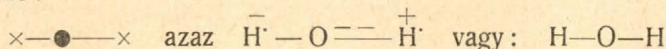


Tehát Walden (ill. Hantzsch) a H'-ion, Werner pedig az anion szolvatálódását (hidratálódását) tartja előfeltételnek.

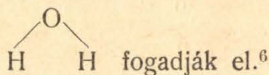
Fajans nyomán a hidrát- (általában a szolvát-) képződés okait a következőkben kell látnunk:

Minden (különb. neutrális) molekula pozitív és negatív töltésű részecskéik rendszere. A töltések kompenzálják egymást, azaz az ellentétes előjelű töltések száma egyenlő, ami azonban nem jelenti az egymásra kifejlesztett erők telítődését is. Ennek teljes szimmetria volna a feltétele. Az ilyen molekulát, amely a közelébe vitt töltésre (ionra) még erőre képes gyakorolni, dipolnak<sup>5</sup> nevezzük.

A vízmolekula például dipolmolekula; felépítése M. Born szerint a a következő:



Újabban már nem ezt az egytengelyű asszimmetrikus formát, hanem a háromszögalakot:



Vízben a diplomolekulák minden lehetséges helyzetet fölvehetnek; a hőmozgás következtében irányuk rendezetlenek. Ion hatására azonban polarizálódnak, vagyis rendeződnek, amennyiben töltésével ellentétes előjelű oldalukkal feléje fordulnak. Ha tehát a víz valamilyen sóval érintkezésbe jut, úgy annak mindkét nemű ionja polarizálólág hat molekuláira. Ennek

<sup>1</sup> P. Walden: Elektrochem. nichtwässer. Lsgen, 219. o. (Leipzig, 1924.)

<sup>2</sup> loc. cit.

<sup>3</sup> Hantzsch: Zeitschrift f. Elektrochem. 24, 210 (1918); továbbá u. i. 29, 231–232 (1923) és 30, 202 (1924).

<sup>4</sup> Werner: Neuere Anschauungen usw. (1913).

<sup>5</sup> P. Deybie: Phys. Zeitschr. 13, 97 (1912). — L. még W. Gerlach: Materie. Elektrizitát, Energie, 31. o. (Dresden, 1923) és K. Fajans: Die Naturw. 9, 729 (1921).

<sup>6</sup> E. J. Cuy: Zeitschr. f. Elektrochem. 27, 371 (1921) és loc. cit. 27, 507 (1920).



eredménye az lehet, hogy a só (a kristály) a vizet felveszi (kristályhidrát képződik), másrészt, ha elegendő oldószer áll rendelkezésre, hogy az anyag feloldódik. Az iont az általa polarizált vízmolekulák most már körülveszik, hidrálják. Ezek a hidrátok szabadon mozoghatnak, azaz a só az oldatban disszociálva van.<sup>1</sup> Eközben az oldó- (vonzó-) erőnek le kellett győzniök: 1. a vízmolekulák összetartóerejét (kohézió), 2. azt az erőt, amellyel az ion és a vízmolekulák negatív elektrongyűrűi taszítják egymást és végül 3. el kellett választaniok az ionokat. Ezeket a munkákat a hidratáció folyamán felszabadult energia végzi; a fölösleg hővé alakul.

Eszerint az oldódás és disszociáció közös okra, és pedig chemiai folyamatra, hidrát-, illetőleg szolvát-képződésre vezethető vissza.

\* \* \*

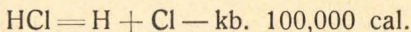
A begg szerint a vegyületek két főcsoportba oszthatók: 1. az úgynevezett homöopoláros, 2. a heteropoláros anyagok csoportjába.

A homöopoláros anyagok (pl. elemi gázok) molekuláit összetevő atomok elektronrendszere egymás elektromos terében úgy deformálódik, hogy az elektronok eltolódása folytán egymást vonzó dipolok keletkezzenek. Ezekben a vegyületekben tehát minden atom megtartja saját elektronrendszerét, amely a molekulábalépés folytán csak kevésbé változik el.

A heteropoláros vegyületekben az atomok elektronrendszere már mélyrehatóbb változást szenved. Az egyik atom a másiknak annyi elektront ad át, vagy annyit vesz fel attól, hogy az így keletkezett ionok elektronjainak száma az illető atomhoz közelálló nemesgázéval megegyezzek. (Pl. NaCl.)

E két határforma között számos átmeneti típus is<sup>2</sup> található — főként a H-vegyületek sorában — többé-kevésbé elváltozott elektronrendszerű atomokkal. Amint vegyüléskor a H-atom az elektronját leadja, elektronrendszer nélküli pozitív ionná (csupasz atommaggá) válik. Ez sokkal közelebb férközhet a negatív ionhoz, mint bármely más pozitív ion. Ezáltal az ilyen átmeneti vegyület a tényleges heteropoláros anyagoktól eltérően (amelyek ionrácsot alkotnak) molekularács képzésére válik hajlamossá.

Ilyen vegyületek pl. a halogénsavak, amelyek látszólag szintén tipikus heteropoláros anyagok, aminek azonban több tény ellentmond. Először is igen illékonyak. Ezenkívül Reis<sup>3</sup> a nagy molekulatérfogat és ionizációs energia alapján arra következtet, hogy a szilárd halogénsavak nem ion, hanem molekularácsot alkotnak, azaz egy molekula (dipol) ionjai közelebb vannak egymáshoz, mint bármely más szomszédos ionhoz. Így a molekulák elválásztásának munkája (tehát a szublimálási hő) kisebb, az ionozációs munka meg nagyobb, mint lenne a megfelelő atomionrácsban. Végül ugyancsak Reis szerint a sósavmolekulát változatlanul találjuk meg gőzállapotban. Termikus disszociációja alkalmával is csak atomjaira bomlik. Ennek a folyamatnak a reakcióhője:



jóval kisebb, mint az ionokrahasadás folyamatáé:<sup>4</sup>

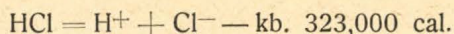
<sup>1</sup> K. Fajans: Die Naturw. 9, 729 (1921); P. Walden: Elektrochem. nichtwässr. Lsgen, 31—38. o. (Leipzig, 1924.)

<sup>2</sup> Bővebben lásd W. Hückel: Zeitschr. f. Elektrochem. 27, 305 (1921).

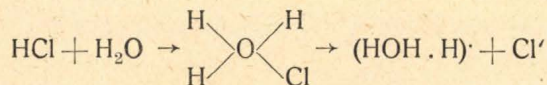
<sup>3</sup> A. Reis: Zeitschr. f. Elektrochem., 26, 409 (1920).

<sup>4</sup> A. Eucken: Grundriss d. phys. Chem. II. Aufl. 459. o. (Leipzig, 1924.)

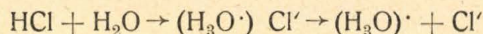




A sósavmolekula ilyen szerkezete<sup>1</sup> mellett elképzelhetetlen, hogy a Fajans-féle felfogásnak megfelelően, már az egymásrahatás (oldódás) első fázisában ionhidrátok keletkezhessenek. Ennek előfeltétele a tiszta heteropoláros szerkezet, a praeformált, ionrácsot alkotó ionok jelenléte u. i. hiányzik. Ennélfogva a vízmolekulák csak a sósav-dipolokhoz<sup>2</sup> kapcsolódhatnak és csak molekulahidrátok keletkezhetnek, azaz elsősorban csak pl. a Walden, illetve Hantzsch által feltételezett átmeneti vegyület (oxoniúmsó) jöhet létre, amely azután disszociál. Tehát:



vagy:



A sósavgáz tehát tipikusan az *oldószer hatására* disszociálódó anyag, amelynél ezek szerint a *vízgőz hatására* is várhatunk disszociációt.

\* \* \*

A munka célja volt megállapítani, van-e a vízgőznek is disszociáltató hatása. Az elmondottak alapján ugyanis savak és bázisok vízdátában a disszociáció alkalmával kémiai folyamat játszódik le. Ez arra engedne következtetni, hogy gőzállapotban is lehetséges disszociációt előidézni és így gáz- (illetőleg gőz-) állapotú elektrolitot előállítani, ami az elektrolites disszociációelméletet újabb szempontokból világítaná meg. A vízgőz disszociáltató hatásának kimutatására legalkalmasabbnak a sósav-vízgőzelegy vezetőképességének vizsgálata mutatkozik.<sup>3</sup>

A sósav-vízgőzelegy várható vezetőképességét annak a feltevésnek az alapján, hogy a gőzzéválással az ionok száma nem változik, kiszámíthatjuk. Ilyenformán a sósavoldat fajlagos vezetőképességét és a belőle keletkezett gőzelegy 1 cm távol fekvő elektródok között mért vezetőképességét legalább is egyenlőnek kell tartanunk. Kísérleti célokra legalkalmasabb az állandó forráspontú, 20·24<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-os (fs. = 1·101) sósav. Ennek 1 cm<sup>3</sup>-e 160<sup>0</sup>-on 1947 cm<sup>3</sup> gőzt szolgáltat és fajlagos vezetőképessége<sup>4</sup> (15 C<sup>0</sup>-on)  $\kappa' = 0\cdot76 \text{ cm}^{-1} \text{ ohm}^{-1}$ . Ha  $\kappa$  a gőzelegy várható vezetőképessége, úgy

$$\kappa' = 0\cdot76 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{ohm}^{-1} = 1947 \kappa$$

$$\text{amiből} \quad \kappa = \frac{0\cdot76}{1947} = 3\cdot9 \cdot 10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}.$$

<sup>1</sup> Erre vonatkozóan lásd még G. Heckmann összefoglalását, Erg. der ex. Naturw. IV. 149. 1925, továbbá A. Hantzsch: Zeitschr. f. Elektrochem. 29, 231, 1923, és W. Hückel: loc. cit. 27, 305, 1921.

<sup>2</sup> W. Hückel: loc. cit. és R. Fricke: loc. cit. 28, 177, 1922.

<sup>3</sup> Hogy a sósav az oldódás és disszociálódás alkalmával a vízzel legalább részben vagy átmenetileg vegyül (lásd Abegg: Anorg. Chem., IV. 2. 123. és 125. o. 1913.), a sósavmolekula szerkezetén kívül még az alábbiak alapján is valószínű. Vízben jól oldódik. Henry-Dalton törvényét nem követi. Oldódása erős hőfejlődéssel és térfogatcsökkenéssel kapcsolatos. (1 l víz 15 C<sup>0</sup>-on 746 g folyékony sósavat (896 cm<sup>3</sup>) old, a keletkezett oldat térfogata 1·437 l. (Lásd A. Schmidt: Anorg. Chem., 120. o. Karlsruhe, 1919.)

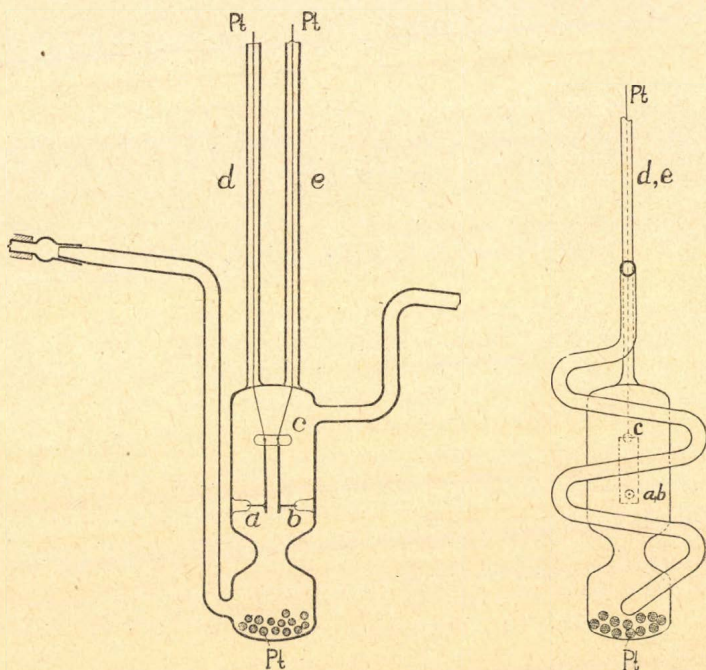
<sup>4</sup> Kohlrausch-Holborn: Leitvermögen d. Elektrolyte, 154. o. Leipzig, 1898. — Landolt-Börnstein-Roth: Tabellen, 1923.



Könnyen belátható, hogy a tényleges vezetőképességnek — ha a só-sav a gőzelegyen is disszociálódva van — ennél nagyobboknak kellene lennie. Egyrészt azért, mivel a hidratáció, ha egynél több vízmolekula vesz benne részt, térfogatcsökkenéssel jár s így a tényleges térfogat a számított-nál kisebb, másrészt azért, mivel gőzállapotban a belső surlódás csökken (az ionmozgékonyság nő) stb.

Gázok vezetőképességének mérésére több módszer ismeretes.<sup>1</sup> Kísérleteimnél gázzal vagy gőzeleggyel telt edényen állandó feszültség (24·6 volt) hatására áthaladt áram erősségét határoztam meg. (A berendezés vázlatát lásd a 3. ábrán.)

A mérőedény jénai (Geräte-) üvegből készült. Elektrodjai sima



1. ábra.

0·5 × 3·0 cm<sup>2</sup> területű Pt-lemezek, távolságuk 0·4 cm. *a*), *b*) és *c*) üveg rögzítőtámaszok. (1. ábra.) Az elektrodokhoz vezető Pt-drótok üvegcsőben futnak. [*d*) és *e*].

<sup>1</sup> E. Warburg: Pogg. Ann. 145, 578 (1872), Sv. Arrhenius: Wied. Ann. 33, 638 (1888), H. A. Wilson: Zeitschr. f. phys. Chem. 32, 309 (1900).

(Folytatása következik.)



## A kékszínű cobaltchloridoldatokban foglalt complex összetételéről.

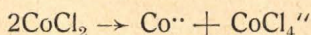
Irta: *Schmid Rezső.*

(Közlemény a m. kir. Állatorvosi Főiskola chemiai intézetéből.)

I. A cobaltchloridoldatok színváltozásának kérdéséről alkotott mai felfogásunk főként két vizsgálaton alapszik.<sup>1</sup> Donnan és Bassett<sup>2</sup> elektromos ionvándorlási kísérletei kétségtelenné tették, hogy a kék anyag lényegileg complex-anion, míg a piros szín a  $\text{Co}^{++}$ -iontól ered. Módszerük a complex-anion összetételének megállapítására nem volt alkalmas s csak mint valószínűséget említik a  $\text{CoCl}_3$  vagy  $\text{CoCl}_4^{--}$  képletet. Gróh Gy.<sup>3</sup> spektrálfotometriás vizsgálatai szerint pedig a kék complex a  $\text{CoCl}_4^{--}$ -formulának felel meg.

Jelen vizsgálatban, mely ugyancsak Gróh Gy. kezdeményezésére és személyes irányítása mellett folyt, célom volt, hogy a szóbanforgó complex összetételét a spektrálfotometriás módszeren kívül egyéb eljárások alkalmazásával is meghatározzam.

Vizsgálataimat az utóbb említett közleményben foglaltak kiegészítésével kezdtem; ennek gondolatmenete röviden a következő: A kék cobaltchloridoldatok „kékségét” objektíve ez oldatok vörösben észlelt molekuláris-extinctio-coefficiense méri. A molekul. ext. coeff., melyet a továbbiakban A-val jelölünk, a vörösben (670  $\mu$  körül) pregnáns maximumot mutat. Egyébként azonos körülmények között  $A_{\max}$  értékét az oldószer minősége erősen befolyásolja, amely jelenség olyképp magyarázható, hogy a különböző oldószerekben a complexképzési hajlam különböző. A propylalkoholban oldott cobaltchlorid  $A_{\max}$  értéke a hígítással nem csökken; e tapasztalat úgy magyarázható, hogy a



egyenlet szerinti *autocomplexképződés* quantitative folyik le a propylalkoholban. Oly oldat, melynek 1 l-e 0.1 mol  $\text{CoCl}_2$ -ot és 0.1 mol LiCl-ot tartalmaz, kereken másfélszer, oly oldat pedig, melynek 1 l-e 0.1 mol  $\text{CoCl}_2$ -ot és 0.2 mol LiCl-ot tartalmaz, kereken kétszer akkora molekuláris extinctiót mutat ( $\text{CoCl}_2$ -ra számítva), mint a LiCl-ot nem tartalmazó,  $\text{CoCl}_2$ -ra 0.1 molos alapoldat. Gróh előállított még egy oldatot, melynek 1 l-e  $\text{CoCl}_2$ -ból 0.1 molnyit, LiCl-ből 0.4 molnyit tartalmazott és tapasztalván azt, hogy ezen oldat a kísérleti hibák határain belül nem mutat nagyobb molekul. extinctiót, mint a  $\text{CoCl}_2$ -ra 0.1 molos, LiCl-ra 0.2 molos oldat, azt következteti, hogy minden molekula  $\text{CoCl}_2$ -hoz 2 molekula LiCl szükséges

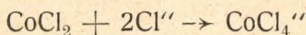
<sup>1</sup> A régebbi felfogásokról, melyekkel igen nagyszámú értekezés foglalkozik, l. pl. Gmelin-Kraut's Handb. d. anorg. Chemie.

<sup>2</sup> F. G. Donnan, H. Bassett jun.: Proc. Chem. Soc. 18, 164 (1902); Journ. Chem. Soc. London 81, 939 (1902); Chem. Zentrbl. 1902, II. 320.

<sup>3</sup> Gróh Gyula: Magy. Chem. Folyóirat 1925, 7—12. sz., 53. lap és Ztschft. f. allg. u. anorg. Chemie 146, 305 (1925).

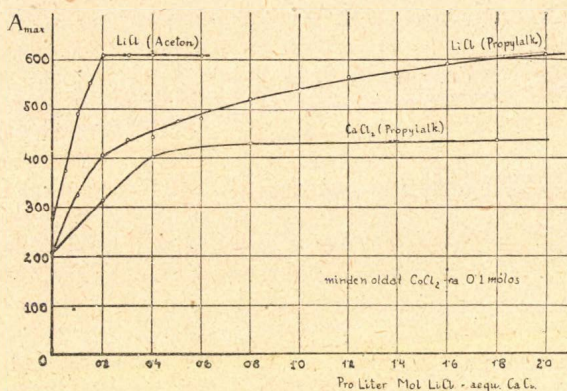


és elegendő, hogy minden Co-atom komplexszé alakuljon. Ezért tételezi fel, hogy a *complexképződés* a



egyenlet szerint folyik le, illetőleg, hogy a complex képlete éppen a  $\text{CoCl}_4''$ .

II. Gróh méréseit megismételve, azonos eredményeket nyertem.<sup>1</sup> E méréseket azonban kiegészítettem úgy, hogy meghatároztam oly oldatok molekul. ext. coefficiensét, melyek  $\text{CoCl}_2$ -ra mindig 0.1 molosak voltak, de



1. ábra.

1. ábrát.) A LiCl-ot nem tartalmazó, cobaltchloridra 0.1 molos alapoldat molekul. ext. coefficiense  $A_{\max} = 211$ , a teljesen „megkékített“  $\text{CoCl}_2$ -ra 0.1 molos, LiCl-ra 2 molos oldaté pedig  $A_{\max} = 611$ . (Az 1. ábra  $A_{\max}$ -értékei nem tartoznak ugyanazon hullámhosszhoz, a maximumnak *nagyságbeli* növekedése együtt jár a maximum *helyének* a vörös felé körülbelül 25–30  $\mu$ -al való eltolódásával. (L. a 2. ábrát és az I. és II. táblázatot.)

Vizsgálatokat végeztem arra nézve is, hogy vajon elérhető-e és mennyi „kékítőanyag“ (LiCl, illetve HCl) hatására a 610 körüli max. ext. coefficiens egyéb oldószerekben is? Kísérleteim azt mutatták, hogy a  $\text{CoCl}_2$ -ra 0.1 molos *aethylalkoholos* oldat 2 mol/l LiCl hatására, a *methylalkoholos*  $\text{CoCl}_2$ -ra 0.1 molos oldat 4 mol/l LiCl hatására eléri a 610 körüli max. ext. coefficiensét. Vizes oldatban 13 mol/l LiCl, illetve 12 mol/l HCl a  $\text{CoCl}_2$ -ra 0.1 molos oldat extincióját körülbelül 570-re képes emelni. A nem propylalkoholos „megkékített“ oldatok extinció görbéi ( $A$  mint a hullámhosszak függvénye) csaknem pontosan egyeznek a megfelelő propylalkoholos oldatok görbéivel. Nevezetesen, hogy a *calciumchlorid* mint „kékítő“ anyag sem propyl-, sem aethyl-, sem pedig methylalkoholban nem képes még oly nagy koncentrációban sem a max. molekul. ext. coefficiens értékét tovább mint körülbelül 440-ig emelni. (Lásd az 1. és 2. ábrát és az I. és II. táblázatot.)

<sup>1</sup> Jelen dolgozat extinció értékei a Gróh-féléknél mindig magasabbak, azonban mindig ugyanolyan arányban. Ezért a megegyezés csupán relatív, ami a dolog érdemi részén nem változtat. Az eltérés valószínű oka az absorpciós rétegvastagság megállapításának bizonytalansága. L. a Gróh-féle közlemény kísérleti részét.



I. táblázat.

$\mu\mu$	Propylalkohol			Aceton		$\mu\mu$	Propylalkohol			Aceton	
	LiCl nélkül	LiCl 2 m/l	CaCl <sub>2</sub> 0.9 m/l	LiCl nélkül	LiCl 0.2 m/l		LiCl nélkül	LiCl 2 m/l	CaCl <sub>2</sub> 0.9 m/l	LiCl nélkül	LiCl 0.2 m/l
469	8	6	6	—	—	615	162	247	251	142	143
480	8.5	6.5	6.5	6	6	628	174	341	314	158	264
492	9.0	6.7	6.7	6	6	640	191	421	369	183	354
505	11	7	7.5	7	6	646	201	460	387	—	—
513	13	—	—	8	6	653	207	510	403	234	445
518	15	—	—	—	—	660	211	556	417	251	493
525	17	8	10	11	6	667	206	578	428	265	529
533	21	—	—	—	—	677	184	591	436	277	569
540	27	9	11	16	6.5	683	162	601	434	276	584
549	39	9.5	12	—	7	688	143	607	421	268	595
558	55	10	17	24	7	695	118	611	344	254	607
570	82	11	59	35	8	700	101	604	299	243	609
580	97	15	119	83	10	707	75	589	231	222	539
590	111	42	175	106	14	715	40	350	142	153	380
600	130	161	202	122	39	—	—	—	—	—	—



II. táblázat.

hullámhossz $\mu$ -ben			653	660	667	677	683	688	695	700	707
P r o p y l a l k o h o l		0	207	211	206	184	162	143	118	101	75
	LiCl mol/l	0.1	293	318	326	320	308	284	—	—	—
		0.2	366	387	402	406	393	372	—	—	—
		0.3	393	422	434	438	424	412	—	—	—
		0.4	406	428	437	442	421	405	344	—	—
		0.5	—	450	468	474	461	450	—	—	—
		0.6	—	442	460	476	473	470	—	—	—
		0.8	436	—	520	523	524	521	—	—	—
		1.0	—	—	514	536	540	541	—	—	—
		1.2	—	—	—	550	562	568	—	—	—
		1.4	—	—	570	578	584	583	—	—	—
		1.6	—	—	—	580	585	590	590	—	—
		2.0	510	556	578	591	601	607	611	604	589
	CaCl <sub>2</sub> mol/l	0.1	—	309	315	312	—	—	—	—	—
		0.2	—	—	379	401	396	—	—	—	—
		0.4	—	—	417	428	426	—	—	—	—
		0.9	403	417	428	436	434	421	344	299	231
A c e t o n		0	234	251	265	277	276	268	254	243	222
	LiCl mol/l	0.05	—	331	366	375	373	359	—	—	—
		0.10	—	—	—	483	494	498	492	—	—
		0.15	—	—	—	—	521	542	555	551	481
		0.20	445	493	529	569	584	595	607	609	539
		0.30	—	—	—	—	—	596	611	611	547
		0.40	—	—	—	—	—	589	606	612	571
		0.60	—	—	—	—	—	577	601	609	580

A propylalkoholos cobaltchloridoldatban a lithiumchlorid mint „kékítő“ nem hat quantitativ. T. i. ez esetben az 1. ábra „propylalkoholos“ vonala egyenes lenne, nem pedig, mint ténylegesen, görbevonal. Célszerűnek látszott tehát oly oldószert keresni, ahol a LiCl végig „aktív“, nem pedig, mint propylalkoholban, csupán a 0.0—0.2 mol/l szakaszban.

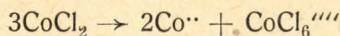
Hosszas kutatás után az *aceton* mutatkozott ilyen „tökéletes“ oldószernek. Az acetonban oldott  $\text{CoCl}_2$  max. molekul. ext. coefficiense (mint a propylalkoholos oldaté is) független a hígítástól, ámde értéke amazénál (211) nagyobb, és pedig  $A_{\max} = 277$ . A 0.1 molos  $\text{CoCl}_2$  oldat  $\text{LiCl}$ -ra 0.2 molossá téve, már eléri a maximális kékülést jellemző  $A_{\max} = 609$  értéket, amely további  $\text{LiCl}$  koncentrációnövekedés mellett is most már



tényleg változatlan marad. (L. az 1. ábra „acetonos“ vonalát, illetve a II. táblázatot.) Ha azonban kísérletet teszünk egy  $\text{CoCl}_2$ -ra nem  $0.1 \text{ mol/l}$ , hanem  $0.01 \text{ mol/l}$  acetonos oldat kékitésével, tapasztalható ugyan, hogy a  $0.0—0.01 \text{ mol/l}$   $\text{LiCl}$  szakasz  $A_{\text{max}}$  értékei megegyeznek a  $\text{CoCl}_2$ -ra  $0.1$  molos sorozat  $0.0—0.1 \text{ mol/l}$   $\text{LiCl}$  szakaszbeli értékeivel, de ezután a  $\text{LiCl}$  aktivitása csökken és  $0.02 \text{ mol/l}$   $\text{LiCl}$  helyett csak  $0.04 \text{ mol/l}$   $\text{LiCl}$ -nál lesz a  $610$  extincióefficiens elérhető.

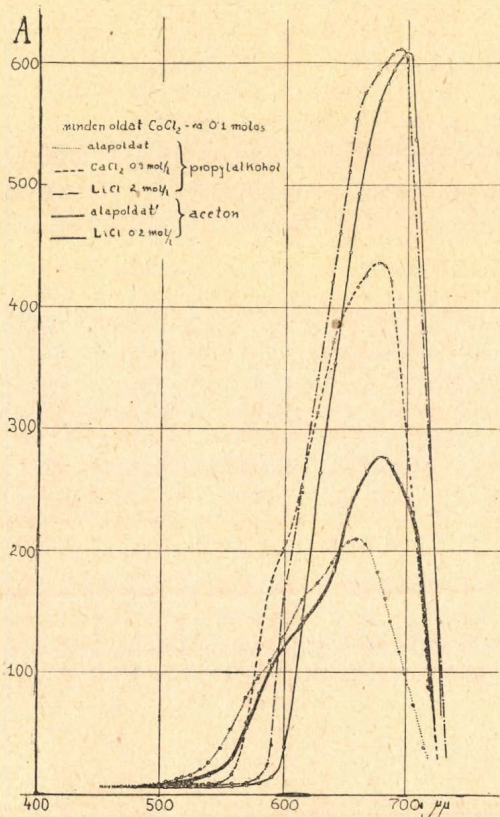
III. Áttekintve egyrészt a Gróh-féle eredeti vizsgálatokat, másrészt jelen munka folyamán a propylalkoholos, illetve acetonos oldatokon végzett észleléseket, megállapítható, hogy azok első pillanatra egymásnak ellentmondani látszanak.

Ha ugyanis megmaradunk — miként Gróh teszi — azon felfogásnál, hogy propylalkoholos oldatban az auto-complexe képződés quantitativ (amit  $A_{\text{max}}$ -nak a hígítástól független volta bizonyítana), akkor jelen vizsgálat folyamán tett az a tapasztalat, hogy sok  $\text{LiCl}$  hatására a propylalkoholos cobaltchloridoldat molek. ext. coefficiense kereken nem kétszeresére, hanem háromszorosára emelkedik, azt bizonyítaná, hogy a komplex szerkezete  $\text{CoCl}_6^{4-}$  és nem  $\text{CoCl}_4^{2-}$ ; mert a molek. ext. coeff. megháromszorozódása (ami azt jelenti, hogy az oldat háromszor annyi komplexet tartalmaz, mint eredetileg, vagyis  $\text{LiCl}$  nélkül) csak a



egyenlettel lenne magyarázható.

Ellentmond azonban a  $\text{CoCl}_6^{4-}$  feltevésnek az acetonban oldott cobaltchlorid viselkedése. Itt u. i. azt látjuk, hogy egy  $\text{CoCl}_2$ -ra  $0.1$  molos oldat teljes megkékitése már  $0.2 \text{ mol/l}$   $\text{LiCl}$ -al sikerül (vagyis 1 molekula  $\text{CoCl}_2$ -hoz 2 molekula  $\text{LiCl}$  szükséges és elegendő minden Co-atom komplexszé alakítására), ami pedig határozottan a  $\text{CoCl}_4^{2-}$  képlet mellett dönt; a komplexképződés tehát a



2. ábra.



egyenlet szerint megy végbe acetoneban, és pedig quantitative, amit az 1. ábra acetoneos vonalának határozott törése (a 0.2 mol/l LiCl pontban) mutat. Nehézséget okoz azonban, hogy az alapoldat (LiCl nélkül) max. molek. ext. coeff.-se nem emelkedik pontosan kétszeresére, (ami a  $\text{CoCl}_4^{2-}$  képlet alapján várható volna) a LiCl hatására, hanem  $\frac{609}{277} = 2.2$ -szeresére.

Mindezeket a látszólagos ellentmondásokat ki lehet küszöbölni, ha megmaradunk amellett, hogy a komplex képlete  $\text{CoCl}_4^{2-}$  és ennek max. molek. ext. coeff.-se 610, de feltelesszük, hogy az autocomplexe képződés sem az acetoneban, de még kevésbé a propylalkoholban nem quantitative. Ha az autocomplexe képződés valamely oldószerben tényleg quantitative menne végbe, akkor ilyen oldat a  $\frac{610}{2} = 305$  max. mol. ext. coeff.-t mutatná. Az acetone e theoretikus értéktől körülbelül 10%-kal, a propylalkohol még sokkal többel tér el. Nem szükséges bővebb magyarázat ahhoz, hogy e felfogás az említett ellenmondásokat eliminálja s viszont az is elképzelhető, hogy a LiCl-mentes oldatok max. molek. ext. coefficiensének 10-szeres higitásnál<sup>1</sup> észlelt változatlanúsága nem szól okvetlen az autocomplexe képződés quantitative lefolyása mellett. Az 1. ábra görbéinek „lépcsős“ volta, a 0.01 molos acetoneos oldatnak a 0.1 molosétól eltérő kékítése (l. fönnebb), továbbá a calciumchlorid különös viselkedése folytán felmerülhetne az a felfogás, hogy *különböző komplexek vannak jelen*. E feltevést azonban el kell vetnünk, mert az összes kék oldatok extinciók görbéi (2. ábra) annyira hasonlóak, hogy azokból joggal lehet következtetni, hogy *ugyanazon anyag különböző töménységű oldataival állunk szemben, nem pedig különböző komplexek elegyével*.

Az elmondottak szerint a spektrálfotometriás vizsgálatok eredményei nem állanak ellentétben a  $\text{CoCl}_4^{2-}$  formulával; mégis szükségesnek véltem egyéb módszereket alkalmazni e képlet helyes voltának bizonyítására. További kísérleteim oldószerül az acetone alkalmaztam, mert itt tételezhető fel úgy az autocomplex-, mint a complexe képződés leginkább quantitative.

IV. A lithiumchlorid oldhatósága cobaltchlorid tartalmú acetoneban. Hogy megállapítható legyen, hogy a complexe képződés folytán egy molekula  $\text{CoCl}_2$  hány molekula LiCl-al lép reakcióba, meghatároztam a tiszta, vízmentes LiCl oldhatóságát egyrészt tiszta acetoneban, továbbá különböző töménységű cobaltchlorid oldatokban. Feltehető volt ugyanis, hogyha lithiumchlorid hatására cobaltchloridból a  $\text{CoCl}_4^{2-}$ -complexe képződik, akkor minden molnyi mennyiségű  $\text{CoCl}_2$  éppen 2 molnyi LiCl oldhatóságnövekedést idéz elő. Kísérleteim lényegileg abból állottak, hogy a tiszta vízmentes LiCl-ot előbb tiszta acetonnal, majd pedig  $\text{CoCl}_2$ -ra: 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30 molos acetoneos cobaltchlorid oldatokkal pontosan 25.0 C hőfokú thermostatban 12 órán át ráztam, ezután az oldatok aliquot részét kipipetázva, abban a feloldott LiCl mennyiségét, illetőleg az oldatok chlor-koncentrációjának növekedését meghatároztam. Megállapítható volt ilymódon egyrészt, hogy a LiCl-ra 25 C°-on telített tiszta acetoneos oldat molaritása: 0.360

<sup>1</sup> Nagyobb higitást azért nem volt célszerű alkalmazni, mert az oldószerekben esetleg jelenlévő víznyomok maguk is elbonthatják a complexet, vagyis  $A_{\text{max}}$  értékét csökkenthetik.



g/mol  $\text{LiCl}^1$  (1 l tartalmaz tehát 15·264 g  $\text{LiCl}$ -ot, fajsúlya  $[25^\circ\text{C}]: 0\cdot8044$ , súly-%-os  $\text{LiCl}$ -tartalma:  $1\cdot8975\%$ ), másrészt, hogy a felsorolt hatféle töménységű cobaltchloridoldatban *meg egyezően minden 1 mol  $\text{CoCl}_2$  hatására  $1\cdot80 (\pm 0\cdot02)$  mol lithiumchloriddal oldódott több, mint a tiszta acetonban.* E tapasztalat nyilván megerősíti a  $\text{CoCl}_4^{2-}$  formula feltevésének jogos voltát, azzal a módosítással, hogy az elméletileg várható 2 mol oldhatóságnövekedéstől való eltérésnek ( $2\cdot0 - 1\cdot8 = 0\cdot2$ ;  $10\%$ ) oka valószínűleg a komplexképződés nem kvantitatív lefolyása. (Vége következik.)

## J<sub>6</sub> molekulák létezéséről a jód széndisulfidos és széntetrachloridos oldataiban.

(A jód addíciósebessége erucasavba.)

Irta: Szelestey Gyula.

(Közlemény a magy. kir. Állatorvosi Főiskola kémiai intézetéből.)

I. Azokkal a vizsgálatokkal kapcsolatosan, melyeket Radványiné és Urbanek az Állatorvosi Főiskola vegytani intézetében végeztek, felvetődött a kérdés, hogy az általuk kimutatott jódsolvátok képződése folytán inaktíválódik-e és mily mértékben a jód kémiai reakciók lefolyásánál. E célból oly, lehetőleg egyszerű mechanizmusú reakciót kerestem, mely a jód és valamely telítetlen organikus vegyület között közönséges hőmérsékleten jól mérhető sebességgel folyik le. Az irodalomban csak egy ilyen reakciót találtam, a jód és olajsav között  $\text{CCl}_4$ -os közegben lefolyó addíciót, amelyet M. J. A. Müller tanulmányozott.<sup>2</sup> Kezdetben én is ezt a reakciót vettem vizsgálat alá, kitűnt azonban, hogy a reakció lefolyása közben a legtisztább olajsav-preparátum alkalmazása mellett is oldhatatlan, olajszerű tömeg válik ki bár csekély, de arra mégis elegendő mennyiségben, hogy a reakciót szabatos vizsgálatra alkalmatlanná tegye. Számos anyag közül, mellyel az olajsavat helyettesíteni kívántam, legalkalmasabbnak az erucasav, az olajsavnak 22 C-atomos homologja bizonyult. Kiderült ugyan később, hogy az erucasav jódval való addíciója nem oly egyszerű lefolyású, mint első pillanatra látszott, de ez az addíció — éppen mechanizmusának nem sablonszerű volta miatt — érdemesnek látszott arra, hogy közelebbről megvizsgáljam. Értekezésem tulajdonképeni tárgya tehát a jód és erucasav közötti végbemenő addíciónak kémiai-kinetikai vizsgálata.

II. A kísérletekhez használt erucasav a legtisztább Kahlbaum-preparátum (*Erucasäure „Kahlbaum“*) volt. Tisztaságának ellenőrzését brómszám-meghatározás útján végeztem, Winkler szerint.<sup>3</sup> Az erucasav így

<sup>1</sup> Laszczyński St. v. Ber. d. D. chem. Ges. 27, 2285 (1894); Ztschrift f. Elektrochemie 2, 55 (1895); továbbá: Carrara G.: Gazz. chim. ital. 27 (1), 207—222, Ztschrift f. Elektrochemie 4, 192 (1897), — szerzők adatokat közölnek a  $\text{LiCl}$ -nak acetonban való oldhatóságáról, illetőleg az acetonos  $\text{LiCl}$ -oldat elektromos vezetőképeségéről. E számok saját adataimmal nem egyeznek pontosan, minek okát több körülményből kifolyólag abban látom, hogy az említett szerzők által használt aceton nem volt oly gondosan víztelenített, mint amilyent jelen kísérleteknél alkalmaztam. Az eltérés okával bővebben nem foglalkoztam, mert kísérleteimben csupán relatív értékekre volt szükség.

<sup>2</sup> Bull. de la soc. chim. 141, 1006 (1912).

<sup>3</sup> Magyar Gyógyszerkönyv, III. kiadás.



100·55%-osnak adódott, miért is további tisztítását mellőzhetőnek tartottam. A jódot előbb  $\text{CaO} + \text{KJ}$  porrátorított keverékről, majd  $\text{KJ}$ -ről szublimáltam.

A reakciósebesség-méréseket  $\text{CCl}_4$ -os és  $\text{CS}_2$ -os közegben végeztem, amely oldószereket megfelelő tisztításnak vetettem alá. A széntetrachloridot úgy tisztítottam, hogy brómmal világosságon két napig állni hagytam, a brómot lúgos  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -oldattal elvontam, majd vízmentes  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -tal víztelenítve frakcionáltam. A széndisulfid tisztítása végett előbb a benne oldott  $\text{H}_2\text{S}$  főtömegét lúggal, majd vízzel való kirázás által eltávolítottam, azután víztelenítés végett  $\text{CaO}$ -dal főzve ledesztilláltam, majd — fénykizárás mellett — porított  $\text{KMnO}_4$ -tal, fémes higannyal és  $\text{HgSO}_4$ -tal való kezelés után  $\text{CaCl}_2$ -ről frakcionáltam.

A kísérletekhez egy kb. 80 liter űrtartalmú thermostátot használtam, amelynek hőfoka  $\pm 0.05^\circ\text{C}$ -ra állandó volt. Egyrészt villanylámpákkal megvilágított fotográfáló „fekete” szobában, másrészt fénykizárás mellett, de különben egyenlő körülmények közt végzett külön kísérletek tanúsága szerint a fény a reakció lefolyását jól kimutathatólag gyorsítja, ezért az összes kísérleteket sötét szobában, azonfelül sötét színű, jól becsiszolt dugóval bíró reakciós edényekben végeztem. A reakció lefolyásának vizsgálatánál úgy jártam el, hogy külön-külön elkészítettem a megfelelő töménységű jód- és erucasav-oldatokat, azokat a thermostátban temperáltam s egy adott pillanatban összeöntöttem. Ezután időről időre 10–10  $\text{cm}^3$ -t kipipettáztam a reakciókeverékből s a kivett próbákban a még el nem fogyott jód mennyiségét  $n/20$ , illetve a hígabb oldatoknál  $n/50$   $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -oldattal megtitráltam. Hogy a reakció az egyes próbák kivétele alkalmával lehetőleg azonnal megálljon, a kivett próbákat kellő mennyiségű káliumjodid-oldatba folytattam, amelyben már jelen volt az elfogyasztandó  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  javarésze is.

III. Az egyensúlyi állandó meghatározása. Tájékoztató kísérleteim alapján kiadódott, hogy a vizsgált reakció nem teljesen végbemenő, hanem egyensúlyra vezet. Természetes ennél fogva, hogy a reakciósebesség kiszámításához szükséges volt ismernem a reakció egyensúlyi állandóját, amely a következő képlet szerint számítható:

$$K = \frac{k}{k'} = \frac{[\text{EJ}_2]}{[\text{J}_2] \cdot [\text{E}]} \quad \dots \quad 1)$$

ahol  $[\text{J}_2]$  a jód,  $[\text{E}]$  az erucasav,  $[\text{EJ}_2]$  a reakciótermék egyensúlyi koncentrációját jelenti mol/liter egységekben. Ennek megállapítása céljából természetesen csak a jód egyensúlyi koncentrációját kellett meghatároznom, mert ezt kivonva a kezdeti jódkoncentrációból, megkapjuk a reakciótermék egyensúlyi koncentrációját s ezt kivonva az erucasav kezdeti koncentrációjából, megkapjuk az erucasav egyensúlyi koncentrációját. A gyakorlati kivétel mégis bizonyos hibákkal volt összekötve, amelyek csak nagy gonddal voltak lecsökkenthetők. Ezeknek főforrása volt a kísérletek egynémelyikének hosszú tartama, amely alatt az oldószerek ( $\text{CS}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ ) párolgása már zavarólag hatott, másrészt azon körülmény, hogy igen lassú, ismeretlen mellékreakciók folytán az egyensúly nyilvánvaló beállta után is a jódkoncentráció folytonos, bár igen lassú esése volt megfigyelhető. A később levezetendő 16-ik egyenletből ki volt számítható, mennyi idő kell ahhoz, hogy a reakciótermék koncentrációja elérje az egyensúlyi koncentráció 999/1000 részét, vagyis, hogy az egyensúlyt 0.1%-ra megközelítsük. Amíg ez az idő pl. az 5-ik kísérletnél kb. 10 óra, addig a 3-ik és 4-ik kísérletnél 36 óra, a 2-ik és 7-nél



28 nap. Az utóbbi kísérleteknél a fél átalakulás ideje kb. 8 óra, a 0·99 ideje pedig 15 nap. Az ilyen számítások eredményei lehetővé tették, hogy az egyensúly beállásának várható idejéről előre tájékozódjam s így az egyensúlyi állandónak a legmegfelelőbb időben való meghatározása által az oldószerek párolgásából s a zavaró mellékreakciókból származható hibákat lehetőleg kiküszöböljem.

### Kísérletek széntetrachloridos közegben 25 C<sup>0</sup>-on.

IV. Széntetrachloridos közegben 25 C<sup>0</sup>-on az alább részletesen ismertető 14 kísérletet végeztem s majdnem mindegyiket felhasználtam az egyensúlyi állandó megmérésére is, csupán azon kísérleteknél nem határoztam meg az egyensúlyt, amelyeknél túlhoszú tartamuk miatt az egyensúlyi állandó értékéhez túlnagy kísérleti hibák fűződtek. Utóbbi értékűl a következők adódtak:

Kísérletek száma	Kezdeti		Egyensúlyi		K
	jód	erucasav	jód	erucasav	
	koncentráció		koncentráció		
1	0·05	0·20	0·0120	0·1620	19·60
2	0·01	0·40	—	—	—
3	0·025	0·025	0·01837	0·01837	19·65
4	0·025	0·025	0·01837	0·01837	19·65
5	0·05	0·05	0·03102	0·03102	19·72
6	0·01	0·20	—	—	—
7	0·02	0·20	0·00430	0·18430	19·81
8	0·03	0·20	0·00664	0·17664	19·92
9	0·049	0·049	0·03035	0·03035	20·24
10	0·01	0·20	—	—	—
11	0·05	0·025	0·03912	0·01412	19·70
12	0·05	0·025	0·03906	0·01406	19·92
13	0·05	0·10	0·02075	0·07075	19·92
14	0·05	0·10	0·02088	0·07088	19·68
Középérték --- ---					19·80

A koncentrációk mol/liter egységekben értendők. Egyszerűség kedvéért a legtöbb kísérlet kiszámítása a közölt egyensúlyi állandókból számított középérték ( $K = 19·80$ ), illetve az ezen középértéknek megfelelő egyensúlyi koncentrációk alapul vételével történt. A reakciósebesség állandójának kiszámítása céljából a következő megfontolással éltem: Legyen a jód kezdeti koncentrációja  $a$ , az erucasav kezdeti koncentrációja  $b$ , a reakciótermék koncentrációja  $x$ , akkor a reakció sebessége:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (a - x) \cdot (b - x) - k'x, \text{ ahonnan}$$



$$\frac{dx}{x^2 - \frac{kb + ka + k'}{k}x + ab} = k dt$$

Ha most az  $x^2 - \frac{kb + ka + k'}{k}x + ab = 0$  másodfokú egyenlet gyökeit  $\xi_1$  és  $\xi_2$ -vel jelöljük, akkor

$$\frac{dx}{x^2 - \frac{kb + ka + k'}{k}x + ab} = \frac{dx}{(\xi_1 - x) \cdot (\xi_2 - x)} = k dt$$

Ezen differenciál-egyenletet integrálva:

$$\int \frac{dx}{(\xi_1 - x) \cdot (\xi_2 - x)} = \frac{1}{\xi_1 - \xi_2} \ln \frac{\xi_1 - x}{\xi_2 - x} = kt + C.$$

Ha  $t = 0$ ,  $x = 0$  és így

$$\frac{1}{\xi_1 - \xi_2} \ln \frac{\xi_1}{\xi_2} = C$$

Összevonva a két egyenletet

$$\frac{1}{\xi_1 - \xi_2} \ln \frac{(\xi_1 - x) \xi_2}{(\xi_2 - x) \xi_1} = kt \quad . . . . . 2)$$

Ezen egyenletben a  $\xi_1$  és  $\xi_2$  értéke:

$$\xi_{1,2} = \frac{kb + ka + k'}{k} \pm \sqrt{\left(\frac{kb + ka + k'}{k}\right)^2 - 4ab} \quad . . . 3)$$

$\xi_1$  és  $\xi_2$ -nek ezen nehézkes kifejezései a következő meggondolás által egyszerűsíthetők: Láttuk, hogy  $\frac{dx}{(\xi_1 - x) \cdot (\xi_2 - x)} = k dt$ , ahonnan a re-

akció sebessége  $\frac{dx}{dt} = k(\xi_1 - x) \cdot (\xi_2 - x)$ . Egyensúly idején, amikor a reakciótermék koncentrációja legyen  $x_1$ , a sebesség  $= 0$ , amiből az következik, hogy a  $\xi_1$  és  $\xi_2$  gyökök egyike nem más, mint a reakciótermék egyensúlyi koncentrációja. Másrészt a 3) egyenletből levezethető, hogy a két gyöktényező szorzata:  $\xi_1 \xi_2 = ab$ . Ha tehát megállapodunk abban, hogy

$$\xi_2 = x_1, \text{ akkor } \xi_1 = \frac{ab}{x_1} \quad . . . . . 4)$$

Ha a  $\xi_1$  és  $\xi_2$  ezen egyszerűsített kifejezéseit a 2) egyenletbe helyettesítjük s a természetes logaritmus helyett a Briggs-félet vezetjük be, akkor a 2) egyenletet a számítás céljaira a következő alakra hozhatjuk:

$$k = \frac{2 \cdot 303}{t \left( \frac{ab}{x_1} - x_1 \right)} \log \frac{x_1 - x \frac{x_1^2}{ab}}{x_1 - x} \quad . . . . . 5)$$

ahol tehát  $a$  a jódnak,  $b$  az erucasavnak kezdeti,  $x$  és  $x_1$  a reakciótermék folyton változó, illetőleg egyensúlyi koncentrációját,  $t$  pedig az időt jelenti. (Folytatjuk.)



## Kivonat a szakosztályok ügyrendjéből.

### II. A szakosztályok tagjai.

7. A szakosztályoknak vannak:

- a) rendes,
- b) rendkívüli és
- c) vendégtagjai.

8. Valamely szakosztálynak *rendes* tagja a Természettud. Társulat minden fővárosi és vidéki tagja lehet, aki *ebbéli óhaját* a szakosztály *elnökénél* vagy *jegyzőjénél* bejelenti.

9. Valamely szakosztály rendkívüli tagjai lehetnek:

- a) Más szakosztály tagjai,
- b) Az osztályülések iránt érdeklődő nem társulati tagok, akik a szaküléseken való részvételüket két rendes tag útján

a szakosztály elnökénél vagy jegyzőjénél minden év elején bejelentik.

10. Egy szakosztályi ülés vendége lehet minden érdeklődő, kit valamely rendes tag arra az ülésre bevezet.

11. A rendes tagok jogai

- a) Az osztályüléseken jelen lehetnek,
- b) Az aktív és passzív választási jog,
- c) Előadásokat tarthatnak,
- d) Az előadásokhoz hozzászólhatnak,
- e) A szakosztály céljaira vezető indítványokat tehetnek.

12. A rendkívüli és vendégtagok jogai a megelőző 11 §. b) és e) pontja alatt említett jog kivételével ugyanazok.

## Kivonat a kémiai szakosztály ügyrendjéből.

### Az előadások rendje.

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizennégy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

18. Vidéki tagok, akik dolgozataikat felolvasatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki e dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendes tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás rend-

szerint fél óránál tovább nem tarthat. Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

20. Minden előadó köteles előadásának tömött rövidséggel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén, vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék.



A Kir. M. Természettudományi Társulat kiadásában  
megjelent:

# **A MINŐSÉGI CHEMIAI ANALIZIS MÓDSZEREI**

Irta:

**DR. SCHEITZ PÁL †**

műegyetemi adjunktus.

Átdolgozta és a II. kiadást sajtó alá rendezte

**DR. PLANK JENŐ**

műegyetemi magántanár.

**Kedvezményes ára a Társulat tagjai részére 6 pengő,  
bolti ára 10 pengő.**

---

---

A Kir. M. Természettudományi Társulat kiadásában  
megjelent:

# **DR. VUK MIHÁLY** **AZ ÉLELMISZEREK CHEMIAI TECHNOLÓGIÁJA**

**Kedvezményes ára a Társulat tagjai részére 8 pengő,  
bolti ára 12 pengő.**



*Ribl. Kpant*

# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN  
THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

ILOSVAY LAJOS  
BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV  
SZARVASY IMRE

BUGARSZKY ISTVÁN  
VARGA JÓZSEF  
'SIGMOND ELEK

KARLOVSZKY GEYZA  
ZEMPLÉN GÉZA

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1927. FEBRUÁR

XXXIII. ÉVFOLYAM. 2. FÜZET

BUDAPEST

KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1927.



## TARTALOM.

---

	Oldal
<i>Brummer Ernő</i> : A sósavvizgőzeleg vezetőképességének vizsgálata. (Folytatás) .....	17
<i>Schmid Rezső</i> : A kékszínű cobaltchloridoldatokban foglalt complex összetételéről. (Vége) .....	21
— Über die Zusammensetzung des in den blauen Kobaltchloridlösungen enthaltenen Komplexes .....	26
<i>Szelestey Gyula</i> : $J_6$ molekulák létezéséről a jód széndisulfidos és széntetrachloridos oldataiban. (Folytatás) .....	27

---

### Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépeltessék le, lehetőleg a félv egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefelenyomatokat haladéktalanul javítsák ki, de átszővegezés nélkül.

Minden kézirathoz mellékelendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegen nyelvű kivonat.

A szerzők díjtalanul 25 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal, vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefelenyomatok: dr. Plank Jenő műegyetemi m. tanár címére (Budapest, I., Budafoki-út 8. sz., II. em.) küldendők.

---

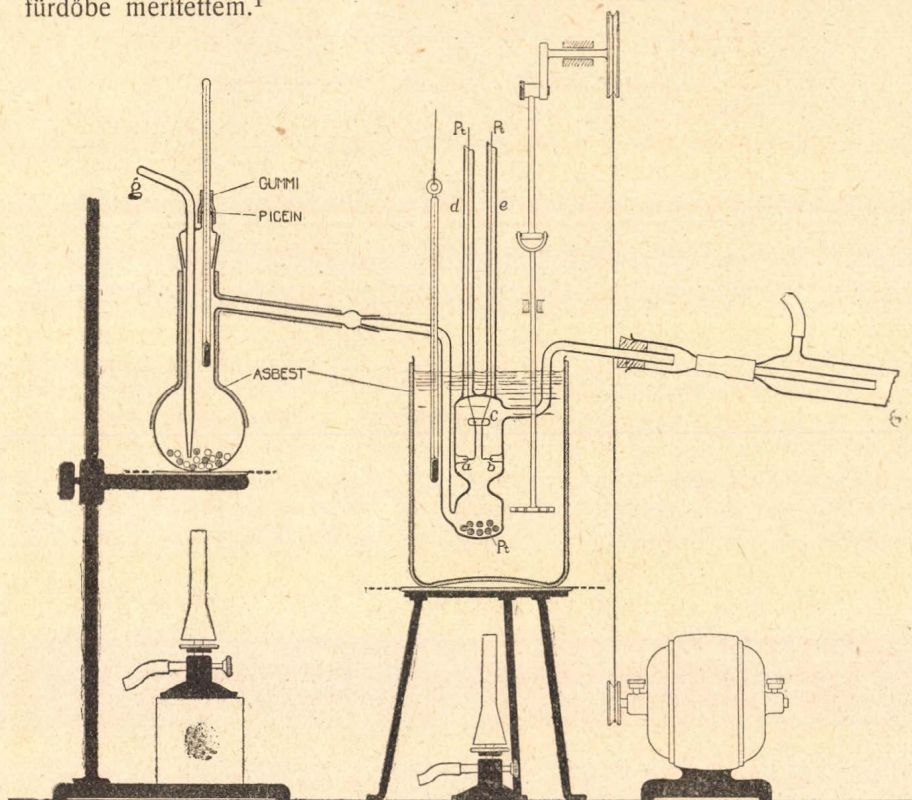


## A sósavvízgőzeleg vezetőképességének vizsgálata.

Brummer Ernő-től.

(Folytatás.)

A 2. ábrán a sósav-vízgőzeleg vagy a tiszta vízgőz vezetőképességének mérésére használt összeállítás látható. Hogy a mérőedény falain vezető réteg lecsapódása elkerülhető legyen, azt az előzetes kísérletek tapasztalatai alapján nagy térfogatú, keverővel ellátott, 160 C<sup>0</sup>-ra hevített paraffinolaj-fürdőbe merítettem.<sup>1</sup>



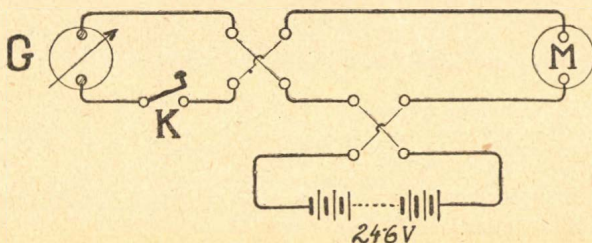
2. ábra.

<sup>1</sup> Adszorpció azonban még mindig lehetséges; nincs kizárva, hogy az alábbiakban mért vezetőképességek tulajdonképpen ilyen adszorbeált rétegektől erednek. (Lásd pl. az ammónia-vízgőzeleggel végzett méréseket.)



Ilyen hőmérsékleten már az üveg is vezet és így ezzel az elrendezéssel csak a vezetőképesség változása mérhető. Ezért az edény (saját) vezetőképességét (száraz levegővel telten, ugyancsak  $160\text{ C}^0$ -on) a gázzal (vízgőzeleggyel) telt cső vezetőképességének mérése előtt és után is meg kellett határozni. A levegővel telt edény vezetőképessége  $10^{-11}\text{ cm}^{-1}\text{ ohm}^{-1}$  nagyságrendű. Mivel a száraz levegő vezetőképessége kb.  $10^{-19}\text{ cm}^{-1}\text{ ohm}^{-1}$ ,\* ez tisztán az üveg vezetése. Ennélfogva a gázzal vagy vízgőzeleggyel telt edény nagyobb vezetőképessége esetén a különbség mint a gáz vagy vízgőzelegy vezetőképessége értelmezhető.

Az áramerősséget Siemens-Halske-féle tükrös galvanométerrel mértem, melynek érzékenysége  $1 \cdot 10^{-9}$  amp. Az áramkörbe iktatott két kommutátor közül az egyik a cellán áthaladó áram irányának változtatására szolgált, az unipoláris vezetés okozta hiba kiküszöbölésére; a másik a galvanométer nullapontingadozásaitól és asszimetriájától függetlenítette a méréseket, kétoldali leolvasást téve lehetővé. *K* kapcsoló segítségével az áramkört csak a leolvasások tartamára zártam. Az egész berendezést természetesen gondosan megvédttem külső (statikus) hatások ellen.



3. ábra.

Minden kísérlet két párhuzamos mérési sorozatból, egyenkint rendszeren nyolc meghatározásból állott. Minden meghatározás két-két leolvasásnak (mindkét irányú áramátvezetés mellett) középtérke. A táblázatok a mérési sorozatok középtérkeit tartalmazzák.

Az adatokból kitűnik, hogy az edény saját vezetőképessége különösen kezdetben (l. a sósavval és sósav-vízgőzeleggyel végzett méréseket) erősen változott. Ez kétségtelenül az üveg anyagának átalakulásával függ össze.<sup>1</sup> Úgy ez a változás, mint egyéb hibaforrások is<sup>2</sup> csökkentették az elérhető pontosságot. A mérési határ gondos megállapítása azonban azt mutatja, hogy  $10^{-10}\text{ cm}^{-1}\text{ ohm}^{-1}$  nagyságrendű vezetőképességek még jól mérhetők.

**1. Sósav-vízgőzelegy vezetőképessége. 1. Száraz sósavgáz vezetőképessége.**  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -ből és  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -ból tiszta sósavgázt állítottam elő, melyet

\* Graetz: Handbuch d. El. und Magn. Bd. III., 776 (1923) szerint a Jaffé által tisztított hexan (lásd Ann. d. Phys. 28, 329 1909), melynek vezetőképessége körülbelül  $10^{-18}\text{ cm}^{-1}\text{ ohm}^{-1}$ , mindössze 12-szer vezet jobban a levegőnél, amiből az utóbbi vezetőképességének körülbelül  $10^{-19}\text{ cm}^{-1}\text{ ohm}^{-1}$  adódik.

<sup>1</sup> Erre vonatkozóan lásd pl. Die Naturw. 14, 510 (1926).

<sup>2</sup> Az összes méréseket áramló gázokkal és gőzelegyekkel végeztem. A gázok áramlási sebessége max.  $0.5\text{ l}/\text{ó}$  volt. A gőzelegyeké  $100\text{--}150\text{ l}/\text{ó}$  között ingadozott. Az ellenőrző kísérletek azt mutatták, hogy a gőzsurlódás folytán esetleg fellépő töltések zavaró hatása  $160\text{ C}^0$ -nál (még  $200\text{ l}/\text{ó}$ -t meghaladó sebességek esetében is a termoelektromos zavarokkal együtt) legfeljebb a megfigyelési hibahatárt (azaz  $\pm 0.1$  galvanométerosztályrészt) érheti el.



kénsavas mosótornyon és két  $P_2O_5$ -os csövön átvezetve szárítottam. A mérőedény kiömlőnyílását a nedvesség ellen  $CaCl_2$ -al védtem.

A mérések eredményeit (a mérőedényen áthaladt áram erősségét) az I. táblázat tünteti fel, galvanométer-osztályrészekben. (I (I) ill. I (II)). A páratlan számú kísérletek levegővel, a páros számúak gázzal vagy gőzeleggyel telt edényre vonatkoznak valamennyi táblázatban.

I. A száraz sósavgáz vezetőképessége 160 C<sup>0</sup>-on.

Szám	Kísérlet	I (I)	I (II)	Ké.	$\Delta I$
7.	Levegő --- ---	4.45	4.53	4.49	—
8.	HCl --- ---	5.42	5.48	5.45	0.86
9.	Levegő --- ---	4.65	4.72	4.68	—
10.	HCl --- ---	5.85	5.89	5.87	0.80
11.	Levegő --- ---	5.41	5.50	5.45	—
					Ké. $\Delta I = 0.83$

Az adatok szerint a sósavgázzal telt cső vezetőképessége mindig nagyobb, mint a megelőző, vagy a következő, levegővel telt mérőedényre vonatkozó érték. Feltéve, hogy három egymást követő mérés alatt (tehát pl. 7—8—9) az edény vezetőképességének változása egyenletes, a mérendő vezetőképesség — természetesen csak közelítéssel — a következőkép számítható:

Az edény saját vezetőképessége gőzzel telt állapotában ( $I_2$ ) legyen számtani közepese, az előzően ( $I_1$ ) és utóbb ( $I_3$ ) mért vezetőképességeknek, tehát:

$$I_2 = \frac{I_1 + I_3}{2}$$

Ha már most a gőzzel telt cső vezetőképessége  $I_4$ , úgy a gáz okozta vezetőképesség-növekedés, illetve az előbbieik alapján a gáz vezetőképessége  $\Delta I$

$$\Delta I = I_4 - I_2 = I_4 - \frac{I_1 + I_3}{2}$$

Ennek alapján a sósavval telt edény vezetőképessége galvanométer-osztályrészekben:

7—9. kísérlet: 0.86.

9—11. kísérlet: 0.80. — K. é. = 0.83.

A sósavgáz specifikus vezetőképességének kiszámításához ismernünk kell a mérőedény ellenállási kapacitását is. Ez 0.1 n. KCl-oldattal (18 C<sup>0</sup>-on) mérve:

$$C = 0.097.$$

Az alábbiakban az összes mérési eredményeket erre az értékre vonatkoztattam, és így, mivel a galvanométer érzékenysége  $1.1 \cdot 10^{-9}$  amp., a száraz sósavgáz specifikus vezetőképessége

$$\kappa_{HCl, 160^\circ} \approx 0.36 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^{-1} \text{ ohm}^{-1}.$$

2. A sósav-vízgőzelegy vezetőképessége. A gőzelegyet az állandó forráspontú (20.24<sup>0</sup>/o-os) sósavoldat desztillálásával állítottam elő. A használt



berendezést a 2. ábra tünteti fel. A párlatok középértékben 20·12<sup>o</sup>/<sub>o</sub> HCl-t tartalmaztak; a gőzelegy átlagos összetétele tehát 11·7 tf.<sup>o</sup>/<sub>o</sub> sósavgőz és 88·3 tf.<sup>o</sup>/<sub>o</sub> vízgőz volt.

## II. Sósav-vízgőzelegy vezetőképessége 160 C<sup>o</sup>-on.

Szám	Kísérlet	I (i)	I (ii)	Ké.	$\Delta I$
21.	Levegő ... ..	7·23	7·25	7·24	—
22.	HCl, H <sub>2</sub> O ... ..	7·64	7·69	7·67	0·48
23.	Levegő ... ..	7·08	7·17	7·13	—
24.	HCl, H <sub>2</sub> O ... ..	befejezetlen kísérlet			
25.	Levegő ... ..	7·55	7·62	7·58	—
26.	HCl, H <sub>2</sub> O ... ..	7·90	7·93	7·92	0·36
27.	Levegő ... ..	7·50	7·56	7·53	—
75.	Levegő ... ..	8·52	8·47	8·49	—
76.	HCl, H <sub>2</sub> O ... ..	8·99	8·88	8·93	0·48
77.	Levegő ... ..	8·46	8·45	8·45	—
Ké. $\Delta I = 0·44$					

A jellemző vezetőképesség-növekedés itt is megfigyelhető. A sósav-vízgőzelegy vezetőképessége ezek szerint:

$$\kappa_{\text{HCl, H}_2\text{O}, 160^\circ} = \sim 0·19 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^{-1} \text{ ohm}^1.$$

A gőzelegy vezetőképessége a száraz sósavgázénak tehát csak 53<sup>o</sup>/<sub>o</sub>-a.

3. A vízgőz vezetőképessége. A sósav-vízgőzelegy vezetőképességének meghatározására szolgáló készüléken kiforralt desztillált vizet pároltam át. A mérések eredményei a következők:

## III. Vízgőz vezetőképessége.

Szám	Kísérlet	I (i)	I (ii)	Ké.	$\Delta I$
33.	Levegő ... ..	8·44	8·46	8·45	—
34.	H <sub>2</sub> O ... ..	8·98	8·94	8·96	0·45
35.	Levegő ... ..	8·58	8·58	8·58	—
36.	H <sub>2</sub> O ... ..	9·30	9·31	9·30	0·54
37.	Levegő ... ..	8·91	8·97	8·94	—
38.	H <sub>2</sub> O ... ..	9·43	9·41	9·42	0·42
39.	Levegő ... ..	9·08	9·03	9·05	—
Ké. $\Delta I = 0·47$					

(Folytatjuk.)



## A kékszínű cobaltchloridoldatokban foglalt complex összetételéről.

Irta: *Schmid Rezső.*

(Közlemény a m. kir. Állatorvosi Főiskola chemiai intézetéből.)

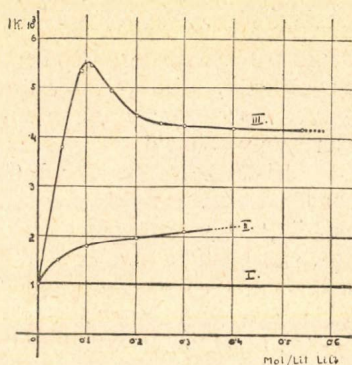
(Vége.)

V. *Vezetőképesség-mérések.* Vezetőképesség-méréseim abból a várakozásból indultak ki, hogy egy cobaltchloridra mindig 0.1 mólus, LiCl-ra változó töménységű acetonos oldatsorozat specifikus elektromos vezetőképességét, mint a LiCl-koncentráció függvényét ábrázolva: ezen görbe abban a pontban fog törést mutatni, amely pontnak megfelelő LiCl-koncentráció a 0.1 mólus  $\text{CoCl}_2$ -oldat minden Co-atomjának komplexszé alakításához elegendő, vagyis a  $\text{CoCl}_4^{2-}$  komplex-képlet helyes volta esetében a 0.2 mol/l LiCl pontban. Feltehető volt továbbá, hogy míg az elegy-görbe a törésponttól a kisebb LiCl koncentrációs ága felé erősen el fog térni a componensek külön-külön megmért és pusztán összeadott specifikus vezetőképesség vonalától, addig a törésponton túli nagyobb LiCl koncentrációs ága (mivel itt fölös LiCl is van már) az „összeg“-görbéhez hasonlóan alakul majd.

A 3. ábra és a III. táblázat tünteti fel a mérések eredményét. Minden mérés pontosan 25 C°-on történt. Az I. vízszintes egyenes ábrázolja a LiCl-ot nem tartalmazó  $\text{CoCl}_2$ -ra 0.1 mólus alapoldat spec. vezetőképességét ( $\kappa_{\text{Co}}$ ), a II. görbe úgy származott, hogy az I. egyenes fölébe felmértem a különböző töménységű csakis LiCl-ot tartalmazó acetonos oldatok spec. vezetőképességét ( $\kappa_{\text{Li}}$ ), a II. görbe tehát az „összeg“

$$(\kappa_{\text{Co}} + \kappa_{\text{Li}})$$

görbe, a III. vonal ábrázolja a  $\text{CoCl}_2$ -ra 0.1 mólus, LiCl-ra változó töménységű oldatsorozat spec. vezetőképességét ( $\kappa_{[\text{Co} + \text{Li}]}$ ). — Az elegy-oldat görbéje: a III., tényleg fordulópontot mutat a 0.2 mol/l LiCl-pontban és ettől jobbra eső ága hasonlóan alakul, mint a II. összeg-



3. ábra.

III. táblázat.

LiCl mol/l	$\kappa(\text{Co} + \text{Li})$	$\kappa_{\text{Co}} + \kappa_{\text{Li}}$
0	0.00104	0.00104
0.05	377	
0.09	534	
0.10	555	178
0.11	544	
0.15	493	
0.20	446	196
0.25	430	
0.30	425	207
0.40	420	
0.54	416	



görbe. Teljesen hasonló eredményt kapunk a  $\text{CoCl}_2$ -ra nem 0.1 molos, hanem 0.01 molos oldatsorozat esetében is. (A vezetőképesség-mérések számszerű analizisébe bocsátkozni nem látszott célszerűnek a disszociációs viszonyok bonyolult volta miatt. Hasonlóan nem foglalkoztam bővebben a III. görbe másik főrészpontjával, a 0.1 mol/l  $\text{LiCl}$ -pontban mutatkozó maximummal sem.)

VI. *Chlorionkoncentráció-mérések.* E mérések tulajdonképpen megfordítható chlor-elektrodokból kombinált koncentrációs elemek elektromotoros erejének meghatározásából állottak. Feltehető volt ugyanis egyrészt, hogy ha az acetonos cobaltchloridoldatot fokozatosan  $\text{LiCl}$ -al elegyítjük, ez oldat chlorionkoncentrációja ugrásszerűen növekszik meg, midőn a feloldott  $\text{LiCl}$  mennyisége nagyobbá válik, mint amennyi elegendő az oldat minden Co-atomjának complexszé változtatására; másrészt várható, hogy e jelenség felismerhető lesz azáltal, hogy a szóbanforgó oldatba merülő alkalmas megfordítható chlorelektrod potenciálja a complexképződés befejeztével erősen megváltozik, illetőleg hogy ezen potenciált mint a  $\text{LiCl}$ -koncentráció függvényét ábrázolva: a görbe a complexképződés befejeztével erős irányváltást szenved majd.

Kísérletezve az  $\text{Ag-AgCl}$ -elektroddal, arra az eredményre jutottam, hogy bár az ezüstchlorid a lithiumchloridot tartalmazó acetonban eléggé oldódik,<sup>1</sup> egy ezüstchloriddal telített lithiumchloridos oldattal szemben az  $\text{Ag-AgCl}$ -elektrod potenciálja jól reprodukálható. Összehasonlító elektróddul a közismert calomel-elektrod acetonos közegben nem lévén alkalmas, e célra 0.1 molos acetonos,  $\text{AgCl}$ -ra telített, lithiumchloridoldatba merülő ugyancsak  $\text{Ag-AgCl}$ -elektrodot alkalmaztam. Ilyformán elestem ugyan az abszolút potenciálhoz való hasonlítás lehetőségétől és ezzel a chlorionkoncentráció abszolút mérésétől is, de a complex szerkezetének felderítése céljából úgyis csupán relatív értékekre volt szükségem. Előállítva oly oldatsorozatot, mely  $\text{CoCl}_2$ -ra mindig 0.1 molos,  $\text{LiCl}$ -ra változó töménységű, de  $\text{AgCl}$ -ra mindig telített volt, megmértem ez oldatokba merülő  $\text{Ag-AgCl}$ -elektrod és az összehasonlító elektród között fellépő potenciálkülönbségeket. Eredményeimet I. a 4. ábra II. görbéjén. Tájékozás céljából előállítottam csakis  $\text{LiCl}$ -ot tartalmazó, de  $\text{AgCl}$ -ra szintén telített oldatsorozatot is, mellyel hasonlóan járva el, a 4. ábra I. görbéjét nyertem eredményül.

A 4. ábra szemlélteti, hogy a  $\text{CoCl}_2$ -ra 0.1 molos oldatsorozat (II. g.) vonalának két, csaknem egyenes ágát meghosszabbítva, azok egymást a 0.2 mol/l  $\text{LiCl}$ -koncentráció tájon metszik, továbbá, hogy e ponttól jobbra fekvő (nagyobb  $\text{LiCl}$ -koncentrációhoz tartozó) görbeág nagy hasonlóságot mutat a csak  $\text{LiCl}$ -ot tartalmazó sorozat I. görbéjével, mi is dokumentálja, hogy a 0.2 mol/l  $\text{LiCl}$ -nál több  $\text{LiCl}$ -ot tartalmazó oldatokban fölös  $\text{LiCl}$  van jelen. E tapasztalat tehát ismét a  $\text{CoCl}_4^{4-}$  képlet helyessége mellett szól.

VII. *Az ezüstchlorid oldhatósága a cobaltchlorid- és lithiumchlorid-tartalmú acetonban.* Az előző fejezetben említés történt arról, hogy a  $\text{LiCl}$ -ot tartalmazó aceton az ezüstchloridot oldja. Kísérleteim mutatták még, hogy a tiszta aceton  $\text{AgCl}$ -ból praktice semmit sem old, vagyis az oldás a  $\text{LiCl}$  specifikus hatásaként tekinthető. A különböző  $\text{LiCl}$ -koncentrációjú acetonos oldatok  $\text{AgCl}$  oldóképességét ábrázolja az 5. ábra I. görbéje. Oldhatósági

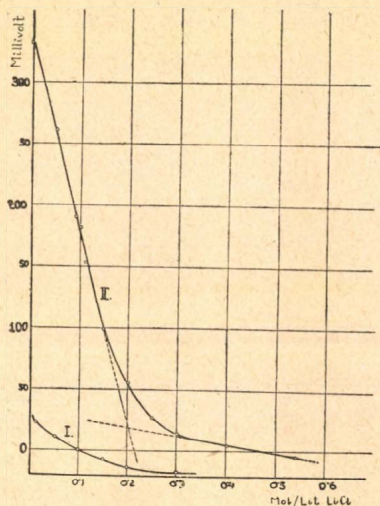
<sup>1</sup> L. a következő fejezetet.



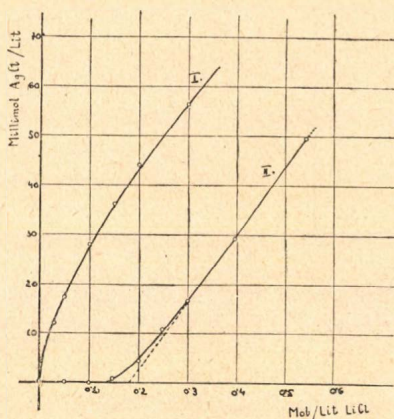
kísérleteket végezve oly oldatsorozattal, mely változó LiCl-koncentráció mellett  $\text{CoCl}_2$ -ra mindig 0.1 molos volt: az 5. ábra II. görbáját nyertem eredményül.

Mint az 5. ábra mutatja, a  $\text{CoCl}_2$ -ra 0.1 molos oldatsorozatban érdemlegesen csak a 0.2 mol/l LiCl-nál többet tartalmazó oldatok oldanak ezüstchloridot,<sup>1</sup> aminek magyarázatát adhatjuk abban a feltevésben, hogy a *cobaltchloridtartalmú oldatsorozat ezüstchloridot csak olyan LiCl-koncentráció jelenlétében old, amidőn a jelenlévő összes Co-atomok complexszé alakultak*, vagyis az ezüstchlorid oldása csak *fölös* LiCl-koncentráció következményeképp áll be.

E feltevés alapján az ezüstchlorid-oldhatóság ismét a  $\text{CoCl}_4^{2-}$  formula mellett bizonyít. (Meghosszabbítva a II. görbének a 0.2 mol/l LiCl ponttól jobbra eső ágát visszafelé, ez az abszcisszát a 0.18 mol/l LiCl pontban metszi, amit úgy értelmezhetünk, hogy a  $\text{Li}_2(\text{CoCl}_4)$  complex részben disszo-



4. ábra.



5. ábra.

ciálva lévén, már a 0.2 mol/l-nél kevesebb LiCl-ot tartalmazó acetonos cobaltchlorid-oldat is tartalmaz szabad lithiumchloridot, tehát szintén old ezüstchloridot, habár csak igen kis mennyiségben.)

Hogy úgy az I. mint a II. görbék nagyobb LiCl-koncentrációnál mindjobban egyenesekké válnak, arra látszik mutatni, hogy a LiCl az  $\text{AgCl}$ -ot mint:  $\text{Li}(\text{AgCl}_2)$  complexet oldja fel, mert csak unimolekuláris reakció esetében lehet *arányos* a feloldott (reagált)  $\text{AgCl}$  mennyisége az oldást előidéző (reagálandó) LiCl-koncentrációval.

A potenciometrikus és az  $\text{AgCl}$ -oldhatósági vizsgálatok eredményeit tünteti fel a IV. táblázat.

<sup>1</sup> Hogy az ezüstchlorid a lithiumchloridtartalmú acetonban oldódik, az — tudomásom szerint — eddig nem volt ismeretes.  $\text{AgCl}$  kevésbé oldódik ugyan különböző chloridok vizes oldataiban, de ez az oldhatóság az acetonos LiCl-ban fellépővel szemben, amely egészen 1%-os is lehet, összehasonlíthatatlanul kicsi. — Hogy az ezüstchlorid a LiCl acetonos oldatában feloldódjék, annak feltétele az aceton teljesen vízmentes volta. Már víznyomok elegendőek az ezüstchloridnak oldatából való kicsapásához.

Az ezüstchloriddal teljesen analog viselkedésű a vízmentes *ólomchlorid* is.



VIII. *Ionvándorlási kísérletek.* Feltetésünk szerint a lithiumchlorid-tartalmú acetonos cobaltchloridoldatban a  $\text{Li}_2(\text{CoCl}_4)$ -complexsó van jelen, amely az elektromos áramot nyilván a  $2\text{Li}^+$ - és  $\text{CoCl}_4^{2-}$ -ionok vándorlása mellett vezeti. Elektrolizálva tehát ily oldatokat, a  $\text{CoCl}_4^{2-}$ -anion az anód-

IV. táblázat.

LiCl mol/liter	EMK. millivolt		AgCl oldhatósága millig. mol/l	
	$\text{CoCl}_2$ nélkül	$\text{CoCl}_2$ 0.1 m/l	$\text{CoCl}_2$ nélkül	$\text{CoCl}_2$ 0.1 m/l
0		+ 332.3	0	0
0.01	+ 21.7			
0.03			11.9	
0.05	+ 11.1	+ 259.9	17.2	0
0.09		+ 188.5		
0.10	$\pm$ 0.2	+ 180.6	28.6	0
0.11		+ 152.2		
0.15	- 7.4	+ 98.5	36.5	1.1
0.20	- 13.4	+ 56.0	44.3	4.6
0.25		+ 26.0		11.0
0.30	- 16.2	+ 14.1	57.2	17.0
0.40		+ 5.3		29.8
0.54		- 3.5		49.6

térbe kerül és ott úgy *Co-*, mint *Cl*-szaporulatot idéz elő. Ha már most elektrolízisnek vetünk alá oly oldatsorozatot, mely  $\text{CoCl}_2$ -ra mindig 0.1 mólos, LiCl-ra pedig változó töménységű: az anód-térben beálló *Co-* és *Cl*-koncentrációváltozások várhatóan három csoportba oszthatók az elektrolizált oldatféleség szempontjából.

V. táblázat.

LiCl mol/liter	[Co]	[Cl]	[Cl]
	g. aequivalens/liter		[Co]
0.1	0.0080	0.0204	2.55
0.2	0.0098	0.0171	1.74
0.3	0.0114	0.0177	1.55
0.4	0.0122	0.0188	1.54
0.5	0.0120	0.0189	1.58

a) Oly oldatokban, amelyekben éppen elegendő a LiCl minden *Co*-atom complexszé alakításához, az anód-tér úgy *Co-*, mint *Cl*-tartalomban nyer.

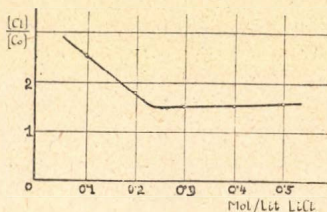
b) Oly oldatban, ahol *fő*lős LiCl is van jelen, ez az áramvezetésben szintén résztvesz a *Li*- és *Cl*-ionok alakjában, minek következményeképpen az anód-tér nyer *Co-* és *Cl*-koncentrációban a complex odavándorlása folytán, azonban *Cl*-ban még ezenfelül is szaporulat mutatkozik majd.



c) Oly oldatokban, melyekben a LiCl nem elegendő az egész jelenlévő cobalt komplexszé átalakítására, tehát amely oldatban a  $\text{Li}_2(\text{CoCl}_4)$ -complex mellett még  $\text{Co}(\text{CoCl}_4)$ -autokomplex is van jelen: ez utóbbi az áramvezetésben szintén résztvesz a  $\text{Co}^{++}$ -kationok és  $\text{CoCl}_4^{--}$ -anionok alakjában, minek következtében az anód-tér szaporodik ugyan a complex odavándorlása folytán Co- és Cl-tartalomban, de a Co-kationok elvándorlása miatt az anód-tér Co-koncentrációja meg is csökken egyszersmind.

Ha tehát képezzük az anód-tér egységnyi mennyiségű Co-szaporulatára eső Cl-szaporulatot:  $\frac{\text{Cl-szaporulat}}{\text{Co-szaporulat}}$ , ez a hányados várhatóan legkisebb az a) esetben, míg a b) esetben a számláló nagyobb volta miatt (Cl-többlet), a c) esetben a nevező kisebb volta miatt (Co-hiány) mindig nagyobb.

Elektrolizálva a  $\text{CoCl}_2$ -ra mindig 0.1 molos, LiCl-ra változó töménységű oldat-sorozat tagjait és elektrolízis után az anódteret elkülönítve, abban az ismert árammennyiség hatása alatt beállott [Co] és [Cl] szaporulatot (g-aequivalensekben) meghatároztam. Eredményeimet I. az V. táblázatban.



6. ábra.

A 6. ábra tünteti fel a  $\frac{[\text{Cl}]}{[\text{Co}]}$  hányados alakulását, mint az elektrolizált oldat LiCl koncentrációjának függvényét. A törés- és egyben mély-pont a 0.2 mol/l LiCl-koncentráció táján van, tehát ismét bizonyítékot nyertünk a  $\text{CoCl}_4^{--}$  complexformula jogos volta mellett.

Összegezve úgy a spektrálfotometriás, mint egyéb méréseim eredményét: minden a  $\text{CoCl}_4^{--}$ -formula helyes voltára mutat; kimondhatjuk tehát, hogy a cobaltchloridoldatok kék színét kétséget kizáróan a  $\text{CoCl}_4^{--}$ -összetételű complex-anion okozza.

### Kísérleti rész.

A használt anyagok. A methyl-, aethyl-, propylalkohol tisztítására, a  $\text{CoCl}_2$  anhydr., illetőleg a vízmentes LiCl előállítására vonatkozólag I. a Gróh-féle dolgozat megfelelő helyeit. Az acetont égetett mészről többször ledesztilláltam, majd olvasztott, vízmentes  $\text{CaCl}_2$ -al főztem és arról ledesztilláltam. Az egész munkálat folyamán a legnagyobb gonddal és elővigyázatossággal őrködtem a használt oldószerek, anyagok vízmentessége fölött. Az ezüstchlorid chem. tiszta  $\text{AgNO}_3$  és HCl-ből készült.

Az alkalmazott analitikai eljárások. A cobalt-meghatározás elektroлитikus úton (Classen szerint<sup>1</sup>), a chlor-meghatározás a Volhard-féle titrálási eljárással<sup>1</sup> történt. A lithiumchloridos acetonban oldott ezüstchloridot az oldat aliquot részének forró,  $\text{HNO}_3$ -al savanyított vízbe öntése és a keletkezett AgCl-csapadéknak Gooch-tégelyen való szűrése, szárítása, mérése útján határoztam meg.

Mérőműszerek. Spektrálfotometriás vizsgálatokra vonatkozólag I. Gróh idézett munkáját. Vezetőképesség-méréseim pontosan a 25.0 C°-ra beállí-

<sup>1</sup> Treadwell: Analyt. Chemie. II.



tott thermostatban, az ú. n. „Eintauch-Elektrode“  $\left(\text{capacitás: } \frac{1}{0.4792}\right)$  segítségével, az ismeretes módon (Kohlrausch-dob) történtek. A *potenciál-mérés* a közismert kompenzációs eljárás alkalmazásával folyt. Az Ag-AgCl-elektrod úgy készült, hogy a calomel-elektrodhoz használatos edényke Pt-csúcsát előbb színezüsttel vontam be  $(\text{KAg}[\text{CN}]_2)$ -oldatból, majd annyi AgCl-ot létesítettem rajta (HCl-ben való elektrolizissal), hogy még fémes Ag maradjon. Az ily módon nyert elektrod-edények között összeköttetést úgy hoztam létre, hogy úgy az összehasonlító elektrod, mint a mérendő chloriontartalmú oldatba merülő elektrod folyadékából egy közbeiktatott kis lombikba annyi folyadékot fűjtam ki, hogy a szivornyacsöveket éppen érje; ezután a csapokat elzártam. Az Ag-AgCl- $\text{CoCl}_2$ , LiCl oldat  $\parallel$  LiCl oldat-AgCl-Ag határfelületen fellépő diffúziós potenciált az adott esetekben kiküszöbölni nem volt lehetséges, mert a szokásos eljárások acetonban nem alkalmazhatók. Az *oldhatósági kísérletek*  $25^\circ\text{C}$ -ra beállított thermostatba sülyesztett rázógép segítségével történtek. Az *ionvándorlási kísérletek* edénye a Buchbök-féle átviteliszámkészülék volt, melynek lefelé hajló ága szolgált anódtérrel, ahol is fémes Ag-háló szerepelt anódként. A kathód egy selyemzsákszitába bujtatott Pt-lemez volt (a kathódon leváló Co felfogására). A kísérletek körülbelül 10—11 órán át tartottak, az anód-tér térfogata  $211\text{—}214\text{ cm}^3$  volt. Az V. táblázat adatai át vannak számítva egységnyi térfogatra és arra az esetre, mintha mindig 965 coulomb ment volna át. Az árammennyiség mérése Ag-coulometerrel történt. — A szóbanforgó oldatok kis vezetőképessége folytán az elektrod-terek koncentrációváltozása néhány százalék körül mozgott csupán, aminek következményeképpen a pontosság szenvedett.

\* \* \*

Dr. Gróh Gyula, főisk. ny. r., egyet. m.-tanár úrnak, aki intézetében e munkálat végzését engedélyezte, a vizsgálatok folyamán nyújtott bőszéges elméleti és gyakorlati tanácsaiért és útbaigazításaiért leghálásabb köszönetnek e helyt is kifejezést adni óhajtok.

### Über die Zusammensetzung des in den blauen Kobaltchloridlösungen enthaltenen Komplexes.

Vorliegende Arbeit bildet eine Fortsetzung der von J. Gróh (im Text zitierten Orten) mitgeteilten Arbeit über die Ursachen der Farbenänderungen der Kobaltchloridlösungen. Ich habe den Befund Gróh's kontrolliert und auf verschiedenen Wegen gefunden, dass die blaue Farbe der Kobaltchloridlösungen tatsächlich von dem Komplex  $\text{CoCl}_4$  stammt.

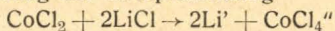
Nach *spektralphotometrischen* Versuchen zeigt der, die blaue Farbe der  $\text{CoCl}_2$ -Lösungen charakterisierende maximale molekulare Extinktionskoeffizient (berechnet auf  $\text{CoCl}_2$ ) eine Erhöhung, wenn man die  $\text{CoCl}_2$ -Lösungen mit mehr und mehr LiCl versetzt. In vielen verschiedenen Lösungsmitteln strebt die Extinktion dem gleichen Grenzwert zu ( $A_{\text{max}} = 610$ , etwa bei  $\lambda = 690\text{ m}\mu$ ). Im Azeton verläuft dieser Vorgang sogar fast quantitativ, indem hier  $0.2\text{ Mol/Lit. LiCl}$  hinreichen um alle Co-Atome einer, für  $\text{CoCl}_2$   $0.1$  molaren Lösung in Komplexgestalt zu überführen. Im Propylalkohol ist dies nicht der Fall. (Siehe Fig. 1 u. 2 im Text.)

Die *Löslichkeit* des reinen, wasserfreien LiCl in reinem, wasserfreien Azeton beträgt bei  $25^\circ\text{C}$ :  $0.360\text{ Gr. Mol/Lit.}$  Bestimmt man aber die Löslichkeit gegen ein  $\text{CoCl}_2$ -haltiges Azeton, so ergeben die Versuche, dass auf jedes Mol  $\text{CoCl}_2$  eine Vergrößerung der Löslichkeit um den Betrag  $1.8\text{ Mol LiCl}$  stattfindet. Die *elektr. Leitfähigkeiten* einer Lösungsserie, deren Glieder für  $\text{CoCl}_2$  immer  $0.1$  molar sind,



von LiCl aber verschiedene Mengen enthalten (Kurve III, Fig. 3), weichen stark von der reinen, algebraischen Summe der Leitfähigkeiten der Komponenten ab (Kurve II, Fig. 3).

Im Sinne der Gleichung der Komplexbildung



sind Chlorionen in Lösungen, in denen vom LiCl weniger enthalten ist, als um alle Co-Atome in Komplexgestalt zu überführen, nicht zu erwarten, was durch die Bestimmung der EMK solcher Konzentrationsketten, deren Elektroden einerseits in Normalchlorid-, andererseits in für  $\text{CoCl}_2$  0·1 molaren Lösungen, die von LiCl verschiedene Mengen enthalten, tauchen, auch bestätigt wurde. (Fig. 4, Kurve II.) Auch durch Ionenwanderungsversuche wird die Formel  $\text{CoCl}_4^{2-}$  bestätigt. (Relatives Anwachsen des Cl-Gehaltes des Anodenraumes berechnet auf den Co-Zuwachs desselben  $\frac{[\text{Cl}]}{[\text{Co}]}$  Fig. 6, im Text.)

Endlich wird folgender Befund mitgeteilt: Silberchlorid (bei vollkommener Wasserfreiheit) löst sich in LiCl-haltigem Azeton, dagegen nicht in reinem Azeton. (Kurve I und II in Fig. 5.) Von diesem Befund wird Gebrauch gemacht bei einer für  $\text{CoCl}_2$  0·1 molarer Lösungsserie, indem das Inlöslichgehen des AgCl unter Einflusse von LiCl nur dann vorstatten geht, wenn schon alle vorhandenen Co-Atome in Komplexgestalt überführt sind.

Die Arbeit wird in voller Umfang in der Zeitschr. f. allg. u. anorganische Chemie erscheinen.

R. Schmid.

## J<sub>6</sub> molekulák létezéséről a jód széndisulfidos és széntetrachloridos oldataiban.

(A jód addíciósebessége erucasavba.)

Irta: Szelestey Gyula.

(Közlemény a magy. kir. állatorvosi főiskola kémiai intézetéből.)

(Folytatás.)

Ha ezen képletet az első két kísérlet adataira alkalmazzuk, sebességi koefficiensekül az alábbi két táblázatban összefoglalt eredményeket kapjuk. (Ezen táblázatokban s később is, mindenütt  $t$  = a reakció kezdetétől eltelt idő percekben,  $a$  = a jód,  $b$  az erucasav kezdeti,  $x_1$  a reakciótermék egyensúlyi koncentrációja,  $a - x$  a szabad jód koncentrációja,  $x$  a reakciótermék koncentrációja.  $K = \frac{k}{k'}$  az egyensúlyi állandó,  $k$  az addíció sebességi koefficiense.)

### 1. kísérlet.

$a = 0\cdot05$ ,  $b = 0\cdot20$   
 $K = 19\cdot60$ ,  $x_1 = 0\cdot0380$

### 2. kísérlet.

$a = 0\cdot01$ ,  $b = 0\cdot40$   
 $K = 19\cdot80$ ,  $x_1 = 0\cdot008857$

t	a-x	k	t	a-x	k
0	0·0500	—	0	0·0100	—
3·7	0·0426	0·226	19·3	0·00929	0·00963
10·6	0·03545	0·178	65·5	0·008066	0·00836
16·0	0·03225	0·155	111·8	0·00726	0·00736
22·5	0·0294	0·138	197·5	0·00624	0·00623
30·5	0·0270	0·122	262	0·00568	0·00569
46·0	0·0238	0·103	327	0·00529	0·00517
72·0	0·02085	0·0827	446	0·00473	0·00452
∞	0·01200	—	∞	0·001143	—



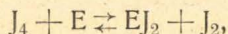
Látható ezekből, hogy az így kiszámított sebességi koefficiensek ( $k$ ) még ugyanazon kísérlet folyamán sem állandók, annál kevésbé a két különböző kísérletben.

V. Hogy a zavaró hatás okára nézve felvilágosítást nyerjek, az említett 14 kísérlet legnagyobb részénél kiszámítottam a kezdeti sebességeket s ezekből a kezdeti, körülbelüli  $k$  értékeket. Kitént a számításokból, hogy a  $k$  értékek ingadozása a kezdeti jódkoncentrációk különböző voltával függ össze. Míg ugyanis az erucasav koncentrációjának növelése vagy csökkentése (azonos kezdeti jódkoncentrációk mellett) a  $k$  értékét nem befolyásolja, addig a kezdeti jódkoncentráció csökkenésekor a  $k$  értékek rohamos csökkenése tapasztalható. A reakció sebessége tehát arányos az erucasav koncentrációjával, de nem arányos a jód koncentrációjával, hanem ennek csökkenésekor sokkal rohamosabban csökken, mint ezt fenti feltevés megköveteli. E jelenség megmagyarázására ahhoz a feltevéshez kellett folyamodnom, hogy a jód-molekulák az oldószerben részben asszociált állapotban vannak jelen s csak ezen asszociált molekulák hatékonyak, „aktívok“, vagyis csak ezek reagálnak az erucasavval. Ha ez így van, akkor érthető a reakciósebesség rohamos csökkenése a jódkoncentráció csökkenésekor; az asszociáció foka ugyanis a hígítással csökken. A kérdés csak az, hány jód-molekula asszociál. E kérdés csak úgy dönthető el biztosan, hogy megvizsgáljuk, hány jód-molekula asszociációjának feltevése szükséges egy olyan integrálformula kidolgozásához, amelynek alapján számított  $k$  értékek mind az egyes kísérleteken belül, mind a különböző kísérletekben egymás között kielégítő megegyezést mutatnak.

VI. Tételezzük fel először a legegyszerűbb esetet, hogy az asszociációban csak két molekula vesz részt:  $2J_2 \rightleftharpoons J_4$ . Akkor a tömeghatás törvénye szerint

$$\frac{[J_4]}{[J_2]^2} = C \quad \text{és} \quad [J_4] = C \cdot [J_2]^2$$

Ha még a reakciót kifejező egyenlet alakja (ahol  $E$  az erucasavat,  $EJ_2$  a reakcióterméket jelenti):



akkor a reakció sebessége

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k'' [J_4] \cdot [E] - k' [EJ_2] \cdot [J_2] = k [J_2]^2 \cdot [E] - k' [EJ_2] \cdot [J_2] \\ \frac{dx}{dt} &= k [a - x]^2 \cdot [b - x] - k' [a - x]x \end{aligned}$$

Ez a feltevésünk az 1) egyenlet szerint számított egyensúlyi állandók egyezésétől nincs ellentmondásban, mert

$$K = \frac{k}{k'} = \frac{[a - x_1] x_1}{[a - x_1]^2 \cdot [b - x_1]} = \frac{x_1}{[a - x_1] \cdot [b - x_1]}$$

A differenciálegyenlet megoldása a következő:

$$\frac{dx}{(a - x) \cdot [k(a - x) \cdot (b - x) - k'x]} = dt, \quad \text{ahonnan}$$



$$\frac{dx}{(a-x) \cdot \left[ x^2 - \frac{kb + ka + k'}{k} x + ab \right]} = k dt = \frac{dx}{(a-x) \cdot (\xi_1 - x) \cdot (\xi_2 - x)}$$

ahol  $a$  a jód kezdeti koncentrációja,  $\xi_1$  és  $\xi_2$  pedig az

$$x^2 - \frac{kb + ka + k'}{k} x + ab = 0$$

másodfokú egyenlet gyökei. A differenciálegyenletben szereplő tört kifejezést parciális törtekre bonthatjuk, amennyiben meghatározhatunk három oly össze-tartozó  $\alpha$ ,  $\beta$  és  $\gamma$  számot, hogy

$$\frac{1}{(a-x) \cdot (\xi_1 - x) \cdot (\xi_2 - x)} = \frac{\alpha}{a-x} + \frac{\beta}{\xi_1 - x} + \frac{\gamma}{\xi_2 - x} \text{ legyen, ahonnan}$$

$$\alpha = \frac{1}{(\xi_1 - a) \cdot (\xi_2 - a)}, \beta = \frac{1}{(a - \xi_1) \cdot (\xi_2 - \xi_1)}, \gamma = \frac{1}{(a - \xi_2) \cdot (\xi_1 - \xi_2)}$$

s így

$$\begin{aligned} \frac{1}{(a-x) \cdot (\xi_1 - x) \cdot (\xi_2 - x)} &= \frac{1}{(\xi_1 - a) \cdot (\xi_2 - a) \cdot (a - x)} + \\ &+ \frac{1}{(a - \xi_1) \cdot (\xi_2 - \xi_1) \cdot (\xi_1 - x)} + \frac{1}{(a - \xi_2) \cdot (\xi_1 - \xi_2) \cdot (\xi_2 - x)} \end{aligned}$$

Ezen képlet alapján fenti differenciálegyenletünk integrálása már elvégezhető:

$$\begin{aligned} \int \frac{dx}{(a-x) \cdot (\xi_1 - x) \cdot (\xi_2 - x)} &= \frac{1}{(\xi_1 - a) \cdot (\xi_2 - a)} \int \frac{dx}{a-x} + \\ &+ \frac{1}{(a - \xi_1) \cdot (\xi_2 - \xi_1)} \int \frac{dx}{\xi_1 - x} + \frac{1}{(a - \xi_2) \cdot (\xi_1 - \xi_2)} \int \frac{dx}{\xi_2 - x} = \\ &= -\frac{\ln(a-x)}{(\xi_1 - a) \cdot (\xi_2 - a)} - \frac{\ln(\xi_1 - x)}{(a - \xi_1) \cdot (\xi_2 - \xi_1)} - \frac{\ln(\xi_2 - x)}{(a - \xi_2) \cdot (\xi_1 - \xi_2)} = kt + C. \end{aligned}$$

A reakció elején  $t=0$  és  $x=0$ , tehát

$$-\frac{\ln a}{(\xi_1 - a) \cdot (\xi_2 - a)} - \frac{\ln \xi_1}{(a - \xi_1) \cdot (\xi_2 - \xi_1)} - \frac{\ln \xi_2}{(a - \xi_2) \cdot (\xi_1 - \xi_2)} = C.$$

A nyert két egyenletet egymásból kivonva, majd a nevezők legkisebb közös többszörösével végigszorozva kapjuk, hogy

$$\begin{aligned} (\xi_1 - \xi_2) \ln \frac{a}{a-x} + (\xi_2 - a) \ln \frac{\xi_1}{\xi_1 - x} + (a - \xi_1) \ln \frac{\xi_2}{\xi_2 - x} &= \left\{ \dots 6 \right\} \\ &= (\xi_1 - a) \cdot (\xi_2 - a) \cdot (\xi_1 - \xi_2) kt \end{aligned}$$

Ezen egyenletbe még a természetes logaritmusok helyett a Briggs-féléket vezetjük be.  $\xi_1$  és  $\xi_2$  értékei a 4) szerint legegyszerűbben a reakció-termék egyensúlyi koncentrációjából számíthatók:  $\xi_2 = x_1$  és  $\xi_1 = \frac{ab}{x_1}$ , ahol  $b$  az erucasav kezdeti koncentrációja.







ahol  $\xi_1$  és  $\xi_2$  az  $x^2 - \frac{kb + ka + k'}{k}x + ab = 0$  másodfokú egyenlet gyökei, illetve  $\xi_2 = x_1$  és  $\xi_1 = \frac{ab}{x_1}$ , ahol  $x_1$  a reakciótermék egyensúlyi koncentrációja,  $b$  az erucasav kezdeti koncentrációja.

A 9) differenciálegyenlet integrálásának lehetővé tételére a

$$\frac{dx}{(a-x)^2 \cdot (\xi_1-x) \cdot (\xi_2-x)}$$

kifejezés parciális törtekre bontandó. A matematika szabályai szerint e felbontás lényege: keresni olyan  $A$ ,  $A_1$ ,  $B$  és  $C$  állandó mennyiségeket, amelyek kielégítik a következő egyenletet:

$$\frac{1}{(a-x)^2 \cdot (\xi_1-x) \cdot (\xi_2-x)} = \frac{A}{(a-x)^2} + \frac{A_1}{a-x} + \frac{B}{\xi_1-x} + \frac{C}{\xi_2-x} \dots 10)$$

Ezen állandók értéke a következőképpen határozható meg: Szorozzuk meg az egyenlet mindkét oldalát  $(a-x)^2$ -tel s a kapott egyenletben helyettesítsünk  $x$  helyébe  $a$ -t, akkor megkapjuk az  $A$ -t.

$$\frac{1}{(\xi_1-x) \cdot (\xi_2-x)} = A + A_1 \cdot (a-x) + \left( \frac{B}{\xi_1-x} + \frac{C}{\xi_2-x} \right) \cdot (a-x)^2 \dots 11)$$

$$\text{ha most } x = a, \text{ akkor} \quad A = \frac{1}{(\xi_1-a) \cdot (\xi_2-a)} \dots \dots \dots 12)$$

Differenciáljuk most a 11) egyenlet mindkét oldalát  $x$  szerint, akkor egyrészt

$$\frac{d}{dx} \frac{1}{(\xi_1-x) \cdot (\xi_2-x)} = \frac{-\frac{d}{dx} (\xi_1-x) \cdot (\xi_2-x) - 2x + (\xi_1 + \xi_2)}{(\xi_1-x)^2 \cdot (\xi_2-x)^2} = \frac{-2x + (\xi_1 + \xi_2)}{(\xi_1-x)^2 \cdot (\xi_2-x)^2}$$

$$\text{másrészt} \quad \frac{d}{dx} \left[ A + A_1(a-x) + \left( \frac{B}{\xi_1-x} + \frac{C}{\xi_2-x} \right) \cdot (a-x)^2 \right] =$$

$$= -A_1 + \left( \frac{B}{\xi_1-x} + \frac{C}{\xi_2-x} \right) \frac{d}{dx} (a-x)^2 + \\ + (a-x)^2 \frac{d}{dx} \left( \frac{B}{\xi_1-x} + \frac{C}{\xi_2-x} \right)$$

$$\text{Tehát} \quad \frac{-2x + (\xi_1 + \xi_2)}{(\xi_1-x)^2 \cdot (\xi_2-x)^2} = -A_1 - 2(a-x) \cdot \left( \frac{B}{\xi_1-x} + \frac{C}{\xi_2-x} \right) + \\ + (a-x)^2 \frac{d}{dx} \left( \frac{B}{\xi_1-x} + \frac{C}{\xi_2-x} \right)$$

Ha ezen egyenletben az  $x$  helyébe  $a$ -t helyettesítünk, az egyenlet jobb oldala az első tag kivételével kiesik s megkapjuk  $A_1$  értékét:

$$A_1 = \frac{2a - (\xi_1 + \xi_2)}{(\xi_1-a)^2 \cdot (\xi_2-a)^2} \dots \dots \dots 13)$$



Ha a 10) egyenlet mindkét oldalát  $(\xi_1 - x)$ -el szorozzuk meg s a kapott egyenletben az  $x = \xi_1$  helyettesítést végezzük, a  $B$  értékét kapjuk meg:

$$\frac{1}{(a-x)^2 \cdot (\xi_2 - x)} = \frac{A(\xi_1 - x)}{(a-x)^2} + \frac{A_1(\xi_1 - x)}{a-x} + B + \frac{C(\xi_1 - x)}{\xi_2 - x}$$

ahonnan, ha  $x = \xi_1$   $B = \frac{1}{(a - \xi_1)^2 \cdot (\xi_2 - \xi_1)} \dots \dots \dots 14)$

Ha végül a 10) egyenlet mindkét oldalát  $(\xi_2 - x)$ -el szorozzuk s az  $x = \xi_2$  helyettesítést végezzük, a  $C$  értékét kapjuk:

$$\frac{1}{(a-x)^2 \cdot (\xi_1 - x)} = \frac{A(\xi_2 - x)}{(a-x)^2} + \frac{A_1(\xi_2 - x)}{a-x} + \frac{B(\xi_2 - x)}{\xi_1 - x} + C$$

$$C = \frac{1}{(a - \xi_2)^2 \cdot (\xi_1 - \xi_2)} \dots \dots \dots 15)$$

Végezzük el már most a 9) differenciálegyenlet integrálását:

$$\int \frac{dx}{(a-x)^2 \cdot (\xi_1 - x) \cdot (\xi_2 - x)} = A \int \frac{dx}{(a-x)^2} + A_1 \int \frac{dx}{a-x} +$$

$$+ B \int \frac{dx}{\xi_1 - x} + C \int \frac{dx}{\xi_2 - x} =$$

$$= \frac{A}{a-x} - A_1 \ln(a-x) - B \ln(\xi_1 - x) - C \ln(\xi_2 - x) = kt + \text{konst.}$$

A reakció kezdetén, amikor  $t=0$  és  $x=0$

$$\frac{A}{a} - A_1 \ln a - B \ln \xi_1 - C \ln \xi_2 = \text{konst.}$$

A két egyenletet összevonva és a természetes logaritmuskok helyett a Briggs-félekét bevezetve, kapjuk végeredményben, hogy

$$\left. \begin{aligned} \frac{Ax}{2 \cdot 303(a-x)a} + A_1 \log \frac{a}{a-x} + B \log \frac{\xi_1}{\xi_1 - x} + \\ + C \log \frac{\xi_2}{\xi_2 - x} = \frac{kt}{2 \cdot 303} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots 16)$$

ahol  $a$  a jód kezdeti koncentrációja,  $x$  a reakciótermék koncentrációja,  $\xi_2 = x_1$  és  $\xi_1 = \frac{ab}{x_1}$ , ahol  $b$  az erucasav kezdeti,  $x_1$  a reakciótermék egyen-

súlyi koncentrációja ( $a$  koncentrációk mol/liter egységeken értendő),  $k$  a sebességi koefficiens,  $t$  a reakció kezdetétől eltelt idő percekben, az  $A, A_1, B, C$  állandók értékét a 12), 13), 14), 15) egyenletek adják meg.

(Folytatjuk.)



## Kivonat a szakosztályok ügyrendjéből.

### II. A szakosztályok tagjai.

7. A szakosztályoknak vannak :

- a) rendes,
- b) rendkívüli és
- c) vendégtagjai.

8. Valamely szakosztálynak *rendes* tagja a Természettud. Társulat minden fővárosi és vidéki tagja lehet, aki *ebbeli óhaját* a szakosztály *elnökénél* vagy *jegyzőjénél* bejelenti.

9. Valamely szakosztály rendkívüli tagjai lehetnek :

- a) Más szakosztály tagjai,
- b) Az osztályülések iránt érdeklődő nem társulati tagok, akik a szaküléseken való részvételüket két rendes tag útján

a szakosztály elnökénél vagy jegyzőjénél minden év elején bejelentik.

10. Egy szakosztályi ülés vendége lehet minden érdeklődő, kit valamely rendes tag arra az ülésre bevezet.

11. A rendes tagok jogai

- a) Az osztályüléseken jelen lehetnek,
- b) Az aktív és passzív választási jog,
- c) Előadásokat tarthatnak,
- d) Az előadásokhoz hozzászólhatnak,
- e) A szakosztály céljaira vezető indítványokat tehetnek.

12. A rendkívüli és vendégtagok jogai a megelőző 11 §. b) és e) pontja alatt említett jog kivételével ugyanazok.

## Kivonat a kémiai szakosztály ügyrendjéből.

### Az előadások rendje.

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizennégy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

18. Vidéki tagok, akik dolgozataikat felpolvasatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki e dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendes tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás rend-

szerint fél óránál tovább nem tarthat. Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kíváncsok, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

20. Minden előadó köteles előadásának tömört rövidséggel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén, vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék.



A Kir. M. Természettudományi Társulat kiadásában  
megjelent:

# **A MINŐSÉGI CHEMIAI ANALIZIS MÓDSZEREI**

Írta:

**DR. SCHEITZ PÁL †**

műegyetemi adjunktus.

Átdolgozta és a II. kiadást sajtó alá rendezte

**DR. PLANK JENŐ**

műegyetemi magántanár.

**Kedvezményes ára a Társulat tagjai részére 6 pengő,  
bolti ára 10 pengő.**

---

---

A Kir. M. Természettudományi Társulat kiadásában  
megjelent:

# **DR. VUK MIHÁLY AZ ÉLELMISZEREK CHEMIAI TECHNOLÓGIÁJA**

**Kedvezményes ára a Társulat tagjai részére 8 pengő,  
bolti ára 12 pengő.**



*Bibl. Könyvtár*

# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN  
THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

ILOSVAY LAJOS  
BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV  
SZARVASY IMRE

BUGARSZKY ISTVÁN  
VARGA JÓZSEF  
'SIGMOND ELEK

KARLOVSZKY GEYZA  
ZEMPLÉN GÉZA

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1927. MÁRCIUS

XXXIII. ÉVFOLYAM. 3. FÜZET

BUDAPEST  
KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1927.



## TARTALOM.

---

	Oldal
<i>Brummer Ernő</i> : A sósavvízgőzeleg vezetőképességének vizsgálata. (Folytatás) ..	33
<i>Szelestey Gyula</i> : $J_6$ molekulák létezéséről a jó széndisulfidos és széntetrahloridos oldataiban. (Folytatás)...	38
<i>Radványiné Domby Mária</i> : A jó solvatatója aethylalkohollal, széndisulfidos közegben ...	46

---

### Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépeltessék le, lehetőleg a félív egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefelenyomatokat haladéktalanul javítsák ki, de átszővegezés nélkül.

Minden kéziratához mellékelendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegen nyelvű kivonat.

A szerzők díjtalanul 25 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal, vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefelenyomatok: dr. P l a n k J e n ő műegyetemi m. tanár címére (Budapest, I., Budafoki-út 8. sz., II. em.) küldendő.

---



# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

XXXIII. KÖTET.

1927. MÁRCIUS

3. FÜZET.

## A sósavvízgőzelegy vezetőképességének vizsgálata.

Brammer Ernő-től.

(Folytatás.)

A vízgőz specifikus vezetőképessége tehát

$$\kappa_{\text{H}_2\text{O}, 160^\circ} \approx 0.20 \cdot 10^{-11} \cdot \text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

közel ugyanaz, mint a sósav-vízgőzelegyé. Feltéve, hogy a sósav-vízgőzelegy vezetőképessége a vízgőz és a száraz sósavgáz vezetőképességéből tevődik össze, úgy a két utóbbi értékéből a sósav-vízgőzelegy összetétele alapján kapjuk, hogy

$$\kappa_{\text{HCl}, \text{H}_2\text{O}, 160^\circ} = 0.117.0.36 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^{-1} \text{ ohm}^{-1} + 0.20.0.833 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{ohm}^{-1},$$

amiből:

$$\kappa_{\text{HCl}, \text{H}_2\text{O}, 160^\circ} = 0.20 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{ohm}^{-1},$$

a kísérletileg talált érték:

$$\kappa_{\text{HCl}, \text{H}_2\text{O}, 160^\circ} = 0.19 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^{-1} \text{ ohm}^{-1}$$

helyett. Ennélfogva valószínű, hogy a vízgőz a jobban vezető sósavgázt egyszerűen felhígítja.

\* \* \*

Az eddigi kísérletek már kétségtelenné teszik, hogy a vízgőz nem fejt ki disszociáló hatást, sőt amennyire az adatokból következtetni lehet, a vízgőz jelenléte még csökkentheti is a vezetőképességet. Hogy a jelenségről tisztább képet nyerjek, még két vizes oldatban többé-kevésbé jól vezető gáz, az  $\text{NH}_3$  és  $\text{CO}_2$  vízgőzelegyeit is megvizsgáltam.

### IV. Száraz ammónia vezetőképessége.

Szám	Kísérlet	I (i)	I (ii)	Ké.	$\Delta I$
43.	Levegő	8.50	8.53	8.51	—
44.	$\text{NH}_3$	9.04	9.00	9.02	0.55
45.	Levegő	8.41	8.43	8.42	—
46.	$\text{NH}_3$	8.77	8.71	8.74	0.49
47.	Levegő	8.09	8.07	8.08	—
					Ké. $\Delta I = 0.52$



**II. Az ammónia-vízgőzeleg vezetőképessége.** 1. Száraz  $\text{NH}_3$  gáz vezetőképessége. A mérésekhez tiszta, száraz  $\text{NH}_3$ -t használtam, amelyet  $\text{NH}_4\text{OH}$ -oldatból állítottam elő enyhe melegítéssel. Szárítására  $\text{CaO}$ -t és nátronmeszet használtam. Az adatokat a IV. táblázat tünteti fel.

Eszerint a száraz ammónia vezetőképessége:

$$\kappa_{\text{NH}_3, 160^\circ} = \sim 0.22 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^{-1} \text{ ohm}^{-1}$$

2. Ammónia-vízgőzeleg vezetőképessége. Mivel az ammónia vízdatta nem alkot állandó forráspontú elegyet, a gázt vízgőzzel elegyítve vezettem a mérőedénybe. A párlatot megelemeztem.

#### V. Ammónia-vízgőzeleg vezetőképessége.

Szám	Kísérlet	I (i)	I (ii)	Ké.	$\Delta I$
39.	Levegő	9.08	9.03	9.05	—
40.	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	9.83	9.80	9.81	0.86
41.	Levegő	8.83	8.87	8.85	—
42.	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	9.50	9.47	9.48	0.82
43.	Levegő	8.50	8.53	8.51	—
Ké. $\Delta I = 0.84$					

A 12.6, ill. 9.3 tf.  $\%$   $\text{NH}_3$ -t tartalmazó ammónia-vízgőzeleg fajlagos vezetőképessége tehát:

$$\kappa_{\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, 160^\circ} = \sim 0.36 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{ohm}^{-1}.$$

Ez a vezetőképesség szintén olyan kicsiny, hogy kizárja a vízgőz disszociáltató hatását. Szembeötlő, hogy az ammónia-vízgőzeleg fajlagos vezetőképessége, ellentétben a sósav-vízgőzelegnél találtakkal, nagyobb, mint akár a száraz ammóniagázé, akár a vízgőzé. Ezt tehát nem lehet komponensek additív vezetőképességének tekinteni. A száraz gázzal szemben észlelt vezetőképességnövekedés azonban minden bizonnyal nem a vízgőz specifikus hatása, hanem inkább a gőzeleg adszorpciójával függ össze.

**III. A széndioxid-vízgőzeleg vezetőképessége.** — 1. Száraz széndioxid vezetőképessége. — A márványból fejlesztett tiszta  $\text{CO}_2$ -t  $\text{CaCl}_2$ -al és  $\text{P}_2\text{O}_5$ -al szárítottam.

#### VI. Száraz széndioxid vezetőképessége.

Szám	Kísérlet	I (i)	I (ii)	Ké.	$\Delta I$
47.	Levegő	8.09	8.07	8.08	—
48.	$\text{CO}_2$	8.21	8.20	8.20	0.24
49.	Levegő	7.86	7.87	7.86	—
50.	$\text{CO}_2$	7.88	7.87	7.87	0.21
51.	Levegő	7.47	7.45	7.46	—
52.	$\text{CO}_2$	7.70	7.69	7.69	0.28
53.	Levegő	7.34	7.39	7.36	—
Ké. $\Delta I = 0.24$					



A száraz széndioxid vezetőképessége tehát

$$\kappa_{\text{CO}_2, 160^\circ} \approx 0.10 \cdot 10^{-11} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{ohm}^{-1}.$$

2. *Széndioxid-vízgőzelegy vezetőképessége.* Ennél a mérésnél ugyanazt az elrendezést használtam, mint az ammónia-vízgőzelegy esetében. U. i. vizes oldatból forralással a széndioxid teljesen kiűzhető, tehát ismét csak a gáz és a vízgőz elegyítéséről lehetett szó.

#### VII. Széndioxid-vízgőzelegy vezetőképessége.

Szám	Kísérlet	I (i)	I (ii)	Ké.	$\Delta I$
57.	Levegő	7.51	7.53	7.52	—
58.	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	7.63	7.52	7.57	0.10
59.	Levegő	7.50	7.38	7.44	—
73.	Levegő	8.56	8.55	8.55	—
74.	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	8.65	8.62	8.63	0.11
75.	Levegő	8.52	8.47	8.49	—
Ké. $\Delta I = 0.10$					

Eszerint a 13.8 illetőleg 18.6 térfogatszázalékos széndioxid-vízgőzelegy fajlagos vezetőképessége:

$$\kappa_{\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, 160^\circ} \approx 0.04 \cdot 10^{-11} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{ohm}^{-1},$$

tehát alig mérhető. A széndioxid ennyiben a sósavhoz hasonlóan viselkedik, mivel vízgőzelegyének vezetőképessége kisebb a száraz gázénál.

\* \* \*

A kísérletekből kitűnik, hogy úgy a vízgőz, mint a megvizsgált gázok (HCl, NH<sub>3</sub> és CO<sub>2</sub>) és vízgőzelegeik vezetőképessége egyező nagyságrendű, és pedig  $\sim 10^{-11} \text{ cm}^{-1} \text{ ohm}^{-1}$ . Anélkül, hogy behatóbban megvizsgáltnók, hogy a mért vezetőképességek tényleges értékek-e, vagy amint ez igen valószínű, legalább részben adszorbeált rétegektől erednek-e, már ezen az alapon is megállapítható, hogy a vízgőz egyik esetben sem fejt ki a vízhez hasonlóan disszociáltató hatást, eltekintve attól, hogy pl. a sósav-vízgőzelegynél mért érték kb. 10<sup>7</sup>-szer kisebbnek adódott a várhatónál.

Miképpen lehet megmagyarázni, hogy a víz disszociáltató hatása a gőzzéváláskor megszűnik? Erre a kérdésre legkönnyebben a sósav-vízgőzelegynél sikerül megfelelni, mivel a sósavgázra vonatkozó adatok, mint pl. ionizációs energia, a H<sup>+</sup> és Cl<sup>-</sup> ionok hidratációs viszonyai, ismeretesek.

A sósavoldat elpárolgásakor beállott változások a következők. A gőz nagyobb teret foglal el, mint a folyadék, sűrűsége kisebb. Ennek több irányban lehet hatása. Egyrészt hígulásnak tekinthető; ezzel pedig a disszociáció foka nő, legalább is akkor, ha egyúttal maga az oldószer nem „ritkult” meg, mint most. Másrészt csökkent a belső surlódás; ezzel az ionmozgékonyosság növekedése jár együtt. Ezek a változások tehát kedvezőek, amennyiben a vezetőképesség megnövekedését segítik elő. Hasonló hatásúnak kell lennie magábanvéve a hőmérséklet emelkedésének is.



A gőzzéváláskor megváltozott a közeg dielektromos állandója. A  $18^\circ\text{C}$ -os víz dielektromos állandója,  $D = 81.1$ ,<sup>1</sup>  $145^\circ$  forró gőzé, (1 atm. nyomáson) már csak  $1.00705$ .<sup>2</sup> Ezzel ugyan megnövekedett az ionok által egymásra gyakorolt erő (tehát a rekombináció lehetősége), ezt azonban kiegyenlíti az ionok eltávolodása. Ugyanis  $p = \frac{1}{D} \cdot \frac{e_1 e_2}{r^2}$  összefüggés értelmében  $p$  erő a dielektromos állandónak csak első hatványával változik, míg az iontávolsággal ( $r$ ) négyzetes arányban.  $p$ -t  $20.24\%$ -os sósavra (úgy folyékony, mint gőzállapotban) kiszámíthatjuk, ha (egyszerűség kedvéért  $100\%$ -os disszociációt feltételezve),  $r$  értékét már megállapítottuk.  $r$  illetve  $p$  értékei a következők:

$110^\circ$  folyadék: ( $D = 8.11$ )  $r = 0.520 \cdot 10^{-7}$  cm  $p = 1.04 \cdot 10^{-6}$  din.

$110^\circ$  gőzelegy: ( $D = 1.00 \dots$ )  $r = 6.146 \cdot 10^{-7}$  cm  $p = 0.60 \cdot 10^{-6}$  din.

azaz: dacára a dielektromos állandó nagyfokú változásának, a gőzelegyben körülbelül  $50\%$ -kal kisebb vonzóerőt fejtenének ki egymásra az ionok, mint folyadékbán. A dielektromos állandó csökkenése ebből a szempontból tehát épúgy nem lehet oka a disszociált állapot megszűnésének, mint az előbbi tényezők megváltozása. Ezt még a következők is igazolják:

A HCl molekula  $\text{H}^+$  és  $\text{Cl}^-$  ionjainak  $d$ -ről  $\infty$  távolságba viteléhez (teljes elválasztásához) szükséges munka ( $A'$ ) a Kossel-féle összefüggés:<sup>3</sup>

$$A = \frac{1}{D} \cdot \frac{e_1 e_2}{r_1 + r_2} \text{ alapján } (r_1 + r_2 = d \text{ az ionok távolsága a molekulán}$$

belül) kiszámítható.  $d$  a HCl-nál optikai mérésekből  $1.265 \cdot 10^{-8}$  cm-nek adódik.<sup>4</sup> Eucken szerint az ionok egymás hatására bekövetkezett eltolódásának megfelelően,<sup>5</sup> helyesebb kisebb értéket, és pedig kerekén  $1.0 \cdot 10^{-8}$  cm-t alapul venni.<sup>6</sup> Így azt kapjuk, hogy pro. g aeq. HCl:

$A'$  (folyadékban,  $D = 81.1$ )  $= N \cdot 0.28 \cdot 10^{-12}$  erg.  $= 4,064$  cal.

$A''$  (gázállapotban,  $D = 1.00 \dots$ )  $= N \cdot 22.75 \cdot 10^{-12}$  erg.  $= 329,625$  cal.

Az utóbbi érték ( $A'' = 329,600$  cal.) helyessége ellenőrizhető, mivel úgy elméleti, mint kísérleti úton többen meghatározták. Alábbiakban az ionok elválasztásához szükséges munkát (Ionisierungsenergie) a Foote és Mohler-féle értékkel,  $A'' = 323,000$  cal.-val vettem számításba,<sup>7</sup> mivel ez a P. Knipping és J. Frank-féle adatok középértékével éppen megegyezik. Ezek szerint a Kossel-féle összefüggés helyes értéket szolgáltat (az itt jelentkező kis különbség d bizonytalan értékére vezethető vissza), s így az ionok elválasztásához szükséges munkák számítására használható.

<sup>1</sup> Landolt-Börnstein-Roth: Tabellen, 1041. o. (1923).

<sup>2</sup> loc. cit. 1034. o.

<sup>3</sup> Lásd pl. W. Kossel: Zeitschr. f. Elektrochem. 26. 314 (1920) és P. Walden: Elektrochemie nichtwässriger Lösungen, 40. o. (Leipzig, 1924).

<sup>4</sup> A. Kratzer: Zeitschr. f. Physik 3, 289 (1920) Kratzer adatával számítva  $A'' 260,000$  cal.-nak adódik.

<sup>5</sup> Ilyen eltolódást („Kernverschiebung“) Haber is kénytelen feltételezni. Verh. d. Deutsch. phys. Ges. 21, 757 (1919). Lásd még A. Ries: Zeitschr. f. Elektrochemie 26, 409 (1920) és W. Hückel: loc. cit. 27, 305 (1921).

<sup>6</sup> A. Eucken: Grundriss d. phys. Chem. II. kiad. 459. o. (Leipzig, 1924).

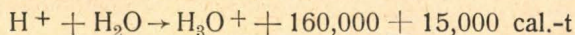
<sup>7</sup> Ez a munka a Born-féle körfolyamattal számítva  $320,000$ – $322,000$  cal.-nak adódik. (Lásd M. Born: Verh. d. Deutsch. phys. Ges. 21, 679 [1919], és F. Haber u. i. 754. o. Ezenkívül M. Born: Der Aufbau der Materie, II. kiad. 79–82. o. Berlin [1922]). Haber ettől függetlenül  $311,000$  cal.-t talált. (Verh. d. Deutsch. phys. Ges.,



Fentiek alapján ahhoz, hogy 1 g aeq. sósav ionjait vizes oldatban teljesen elválaszthassuk (vagyis ahhoz, hogy ionjait  $D = 81.1$  dielektromos állandójú közegben egymástól  $\infty$  messze vihessük), mindössze körülbelül 4000 cal. szükséges, míg gázállapotban ( $D = 1.00 \dots$ ) 323,000 cal. Kossel szerint éppen ebben a munkaszükségletcsökkentésben nyilvánul meg a közeg dielektromos állandójának fontossága. Az általam felvetett kérdésre vonatkoztatva ugyancsak az energiaszükségletek különbözősége magyarázná meg azt, hogy miért disszociál a sósav csak vizes oldatban, ellenben gázállapotban (a jelen esetben vízgőzzel elegyítve) nem. Ez a magyarázat azonban ellenmondásokra vezet.<sup>1</sup>

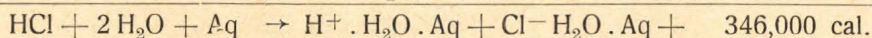
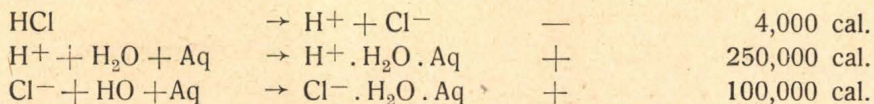
Ha a disszociáláshoz szükséges energiát valóban a hidratációs folyamatok által termelt energia szolgáltatja, úgy e kettőt ismerve, az oldáshő értékét, mint a disszociáláshoz el nem használt energia fölöslegét, ki lehet számítani. Ez  $\infty$  hígítású oldatban a következőkép történhetik.

Eucken szerint a hidrátok keletkezésénél felszabaduló energiamennyiségek a töltések által reprezentált elektromos erők munkájából („elektrische Arbeit“) kiszámíthatók.<sup>2</sup> Így 1 g aeq.  $H^+$ -ion már csak 1 mol. víz felvételével is körülbelül 250,000 cal.-t a  $Cl^-$ -ion pedig körülbelül 100,000 cal.-t termel, amikor hidráttá alakul, és sok vízben feloldódik. Fajans<sup>3</sup> a  $H^+$ -ion hidratációja alkalmából termelt energiát — Ostwald nyomán — közel ugyanekkorának, és pedig körülbelül 262,000 caloriának számítja. Jóval kisebb értéket talált Grimm,<sup>4</sup> aki



ad meg. A továbbiakban az Eucken által megadott értékkel számoltam, mely szerint a két ion együttes hidratációja alkalmával körülbelül 350,000 cal. szabadul fel.

Ha tehát a disszociáció a sósavgáz oldódása alkalmával a hidratáció termelte energia hatására folyik le és a disszociáláshoz valóban csak a Kossel szerint számított energiamennyiségre ( $D = 81.1$ ) van szükség, úgy végtelen hígítású oldatban:



azaz 346,000 caloriányi oldódási hőnek kellene felszabadulnia. Ezzel szemben az  $1HCl + 300 H_2O$  hígításban észlelt oldáshő:<sup>5</sup>

757. o.). — Kísérleti úton, az elválasztást végző elektron kinetikai energiájának mérésével, tehát vákuumban ( $D = 1.00 \dots$ ) első ízben P. Knipping határozta meg; (Zeitschr. f. Phys. 7, 328, 1921) szerinte  $A'' = 311,000$  cal. Knipping adatát J. Franck korrigálta. (Zeitschr. f. phys. 11, 160, 1922). Az ő mérései szerint az elektron 13.7 volt feszültségű befutása után nyeri el a széthasításhoz elegendő kinetikai energiát. Ennek megfelelően a g aeq. elbontásához szükséges munka  $N.e.v = 13,203 \cdot 10^{-10} \text{ erg} = 315,000 \text{ cal}$ . Ehhez igen közel eső mértéket mértek Foote és Mohler: (Journ. Am. Chem. Soc. 42, 1832, 1920) és pedig  $A'' = 323,000 \text{ cal.-t}$ .

<sup>1</sup> Lásd pl. még: Fajans: Die Naturw. 9, 736, (1919).

<sup>2</sup> Eucken: loc. cit. 463. o.

<sup>3</sup> Verh. d. Deutsch. phys. Ges. 21, 549. és 709. o. (1919). Lásd: még R. Fricke: Zeitschr. für Elektrochemie 28, 161—181 (1922).

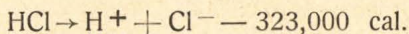
<sup>4</sup> Zeitschr. für Elektrochemie 31, 476 (1925).

<sup>5</sup> Landolt-Börnstein-Roth: Tabellen, 1558. o. (1923).

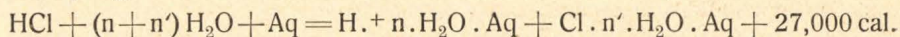


$\text{HCl} + (n + n') \text{H}_2\text{O} + \text{Aq} = \text{H}^+ \cdot n \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Aq} + \text{Cl}^- \cdot n' \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Aq} + 17,315 \text{ cal.}$ , mindössze 17,300 cal.

Jó egyezésben maradunk a tapasztalattal akkor, ha a kísérleti úton közvetlenül mért, tehát a gázállapotra ( $D = 1.00 \dots$ ) vonatkozó értéket használjuk fel. Ez:



s így a sósav disszociációval egybekötött oldódásánál felszabaduló hőmennyiség:



vagyis a disszociáláshoz szükséges (323,000) és az oldásnál felszabaduló (17,000 cal.) hőmennyiségek összege, (340,300 cal.) a hidratációs folyamatok által termelt hőmennyiséggel (ca. 350,000 cal.) jól egyezik.

A Kossel szerint számított energiaszükséglet alapján adódó oldáshő értéke tehát annyira eltér a ténylegestől (még akkor is, ha a  $\text{H}^+$  hidratációs energiájának a Grimm-féle értéket fogadjuk el), hogy kénytelenek vagyunk feltételezni azt, hogy a disszociációs munka értéke a  $\infty$  higitású oldatban is ugyanaz, mint gázban. Másszóval: a disszociációs munka értéke független a közeg dielektromos állandójától. A dielektromos állandó energiaszükségletet csökkentő hatása különben is érthetetlen lenne, mivel mint olyan, folytonos anyagra vonatkozik és molekuláris méretek között elveszíti értelmét,<sup>1</sup> már pedig a disszociáció folyamata molekuláris méretek között játszódik le.

A dielektromos állandó megváltozása tehát ebből a szempontból sem okozhatta a gőzzéválaskor a disszociáció megszűnését, amit ennél fogva másokra kell visszavezetnünk. Igen valószínű, hogy az ionhidrátok a gőzelegyenben nem életképesek, másszóval a sósav és a vízgőz az illető nyomás mellett állandó összetétellel átpárlódó oldat forráspontja felett már nem reagál.<sup>2</sup> Ezt az alábbi természetesen csak kvalitatív jellegű számítások szemléltetik.

(Vége következik.)

## J<sub>6</sub> molekulák létezéséről a jód széndisulfidos és széntetrachloridos oldataiban.

(A jód addíciósebessége erucasavba.)

Irta: Szelestey Gyula.

(Közvélemény a magy. kir. Állatorvosi Főiskola kémiai intézetéből.)

(Folytatás.)

Ha az 1. és 2. kísérlet adatait ezen egyenlet alapján számítjuk át, akkor a következő eredményekhez jutunk:

<sup>1</sup> Eucken: loc. cit.

<sup>2</sup> Ilyen a forráspontnál magasabb hőmérsékleten folyadék (kőd) már nem keletkezhethet, rendszerünk dielektromos állandója tehát legfeljebb  $D = 1.00 \dots$  lehet. Mint láttuk, a hidratáció és disszociáció elengedhetetlen feltétele a dipolok jelenléte. Mivel ezek számát, erősségét és polarizálhatóságát elsősorban a dielektromos állandó értéke szabja meg (lásd pl. R. Fricke: Z. f. Elektrochem. 28, 177, 1922 és Fajans: Die Naturw. 9, 738, 1921), ennek megváltozását elsősorban a reakcióképeség szempontjából kell fontosnak tartanunk.



## 1. kísérlet.

$$a = 0.05, b = 0.20$$

$$K = 19.60, x_1 = 0.0380$$

## 2. kísérlet.

$$a = 0.01, b = 0.40$$

$$K = 19.80, x_1 = 0.008857$$

t	a-x	k	t	a-x	k
0	0.0500	—	0	0.0100	—
3.7	0.0426	106.7	19.3	0.00929	104.4
10.6	0.03545	103.9	65.5	0.008066	104.9
16.0	0.03225	101.4	111.8	0.00726	103.4
22.5	0.0294	101.4	197.5	0.00624	104.2
30.5	0.0270	100.2	262	0.00568	106.5
46.0	0.0238	100.7	327	0.00529	105.9
72.0	0.02085	98.7	446	0.00473	106.9
∞	0.01200	—	∞	0.001143	—
középtérték		101.9	középtérték		105.2

Amint látható, a sebességi koefficiensek úgy egyazon kísérletben, mint a két különböző kísérletben is kielégítően egyeznek. Ugy látszik tehát, hogy a 16) egyenlet, amelynek alapján számításainkat végeztük, helyes, tehát fedi a valóságot a három jód-molekula asszociációjára vonatkozó feltevésünk is. Az egyenlet szerint, minthogy csak a három jód-molekula asszociációjából származó J<sub>6</sub> molekulák aktívok, a reakcióhoz voltaképpen három jód-molekula és egy erucasav-molekula szükséges, tehát a reakció formailag a quadrimolekuláris reakciók törvényei szerint folyik le. Hogy ezen következtetést kísérletileg is ellenőrizsem, rendszám-meghatározásokat végeztem.

VIII. A reakció rendűségének megállapítására alapul a következő kísérletek szolgáltattak:

## 3. kísérlet.

$$a = 0.025, b = 0.025$$

$$K = 19.80, x_1 = 0.00666$$

## 4. kísérlet.

$$a = 0.025, b = 0.025$$

$$K = 19.80, x_1 = 0.00666$$

## 5. kísérlet.

$$a = 0.05, b = 0.05$$

$$K = 19.80, x_1 = 0.019013$$

t	a-x	k	t	a-x	k	t	a-x	k
0	0.0250	—	0	0.0250	—	0	0.0500	—
16.0	0.02450	85.0	19.5	0.02431	99.5	3.8	0.04752	113.8
32.1	0.02407	83.4	37.0	0.02386	91.3	14.1	0.04334	110.5
63.1	0.02333	84.6	68.2	0.02312	91.0	21.0	0.04138	111.2
97.0	0.02240	99.4	114.5	0.02212	98.7	33.6	0.03895	110.1
144.5	0.02172	95.4	170.0	0.02141	95.1	47.8	0.03698	112.0
238.5	0.02073	93.7	258.0	0.02041	101.8	57.0	0.03612	111.2
∞	0.01834	—	329.5	0.01991	102.9	85.1	0.03435	108.9
			467.0	0.01955	101.9	128.0	0.03284	108.5
			∞	0.01834	—	∞	0.030987	—
középtérték		90.3	középtérték		97.8	középtérték		110.8



## 6. kísérlet.

$$a = 0.01, b = 0.20$$

$$K = 19.80, x_1 = 0.007918$$

## 7. kísérlet.

$$a = 0.02, b = 0.20$$

$$K = 19.80, x_1 = 0.015698$$

## 8. kísérlet.

$$a = 0.03, b = 0.20$$

$$K = 19.80, x_1 = 0.02333$$

t	a-x	k	t	a-x	k	t	a-x	k
0	0.0100	—	0	0.0200	—	0	0.0300	—
64.2	0.009018	91.0	10.0	0.01867	89.6	6.0	0.02733	96.7
140.3	0.008172	91.8	20.5	0.01771	84.1	16.5	0.02417	95.5
251.0	0.007317	91.6	35.4	0.01640	88.3	28.3	0.02180	94.8
333.8	0.006818	93.0	55.8	0.01510	88.9	44.3	0.01960	94.1
409.6	0.006473	92.6	87.0	0.01365	89.2	68.8	0.01731	94.7
$\infty$	0.002082	—	141.5	0.01187	92.1	103.7	0.01525	95.2
			200.7	0.01062	94.0	158.3	0.01331	95.6
			303.2	0.00919	97.8	$\infty$	0.00667	—
			$\infty$	0.004302	—			
középérték		92.0	középérték		90.5	középérték		95.2

van t'Hoff módszerének alkalmazása végett a 3), 4) és 5) kísérletből meghatároztam a kezdeti sebességeket, még pedig egyrészt a reakció kezdete és a legelső titrálás közötti intervallumból, másrészt a reakció kezdete és a második titrálás közötti intervallumot véve számításba. Majd pedig Ostwald szerint járva el, ugyanezen kísérletek adataiból az  $1/20$ ,  $1/10$  és  $1/6$  átalakulások idejét határoztam meg grafikus interpolációval. Ami végül az izoláció módszerét illeti, meg kell jegyeznem, hogy a jódnak a  $\text{CCl}_4$ -ban való aránylag csekély oldhatósága folytán olyan reakciókeveréket, amelyben a jód lett volna nagy fölöslegben az erucasav mellett, előállítani nem lehetett (az erucasav koncentrációjának nagymértékű csökkentése a hibahatárokat nagyon megnövelte volna) és így a reakció rendűségét a 6), 7) és 8) kísérletből Ostwald és van t'Hoff módszerének alkalmazásával csak a jódra vonatkozólag tudtam megállapítani. A számításokhoz szükséges nagyszámú adatot áttekinthetőség kedvéért a következő táblázatban foglaltam össze:

	3. kísérlet	4. kísérlet	5. kísérlet	6. kísérlet	7. kísérlet	8. kísérlet
Kezdeti sebesség az első titrálásból ---	0.000,0313	0.000,0354	0.000,653	0.000,0153	0.000,133	0.000,445
Kezdeti sebesség a második titrálásból	0.000,0290	0.000,0308	0.000,742	0.000,0130	0.000,112	0.000,353
$1/20$ átalakulás ideje percekben ---	45.0	41.5	3.9	30.0	7.3	3.2
$1/10$ átalakulás ideje	97.0	97.0	9.7	66.0	16.8	7.1
$1/6$ átalakulás ideje	228.0	220.0	19.8	124.0	32.0	13.6
$1/3$ átalakulás ideje	—	—	—	—	96.0	41.2

Ezen adatok alapján, az említett módszerek alkalmazásával a következő rendszámokat kaptam:



		A reakció össz- rendszáma		A jódra vonatkozó rend- szám		
		a 3. és 5.	a 4. és 5.	a 6. és 7.	a 6. és 8.	a 7. és 8.
		k i s é r l e t b ől				
Ostwald szerint	Az $1/20$ átalakulások időiből .....	4·53	4·41	3·04	3·04	3·03
	Az $1/10$ átalakulások időiből .....	4·32	4·32	2·97	3·03	3·12
	Az $1/6$ átalakulások időiből .....	4·52	4·47	2·95	3·01	3·11
	Az $1/3$ átalakulások időiből .....	—	—	—	—	3·08
van t'Hoff szerint	Az első titrálásból...	4·38	4·20	3·12	3·07	2·98
	A második titrálás- ból .....	4·02	3·94	3·10	3·00	2·88

Ezen adatokból kiadódik, hogy a jódra vonatkozó rendszámok közép-értéke Ostwald módszerével számítva 3·04, van t'Hoff szerint 3·02, míg a reakció rendszámainak középértéke Ostwald szerint 4·43, van t'Hoff szerint 4·13. Az utóbbi értékek eléggé eltérnek ugyan a 4-től, de pontos egyezést ily magas rendszámok esetén nehezen várhatnánk. Bizonyos annyi, hogy a jódra vonatkozó rendszám 3, míg az egész reakciót illetőleg az adatok a 4 rendszámot teszik valószínűvé. Ezekután az a feltevés, hogy a reakció a 7)—9) egyenleteknek megfelelő módon folyik le, bebizonyított-nak tekinthető. Az eddigi kísérletek kiegészítésére szolgáljanak a következő, szintén CCl<sub>4</sub>-os közegben, 25·0 C° mellett véghezvitt kísérletek:

## 9. kísérlet.

$$a = 0\cdot049, b = 0\cdot049$$

$$K = 20\cdot24, x_1 = 0\cdot01865$$

## 10. kísérlet.

$$a = 0\cdot01, b = 0\cdot20$$

$$K = 19\cdot80, x_1 = 0\cdot007918$$

## 11. kísérlet.

$$a = 0\cdot05, b = 0\cdot025$$

$$K = 19\cdot80, x_1 = 0\cdot010908$$

t	a—x	k	t	a—x	k	t	a—x	k
0	0·0490	—	0	0·0100	—	0	0·0500	—
2·1	0·04780	105·5	96·0	0·008610	93·1	12·7	0·04642	120·2
10·0	0·04440	103·6	163·0	0·007910	95·7	24·2	0·04457	115·9
18·0	0·04215	99·8	214	0·007505	95·5	38·7	0·04292	117·2
28·0	0·03995	100·5	326	0·006755	98·8	53·6	0·04199	111·5
46·0	0·03725	102·1	408	0·006355	99·5	105·0	0·03999	120·5
∞	0·03035	—	∞	0·002082	—	161·8	0·039415	116·8
						∞	0·039092	—
középérték		102·3	középérték		96·5	középérték		117·0

Amint e kísérletek összességéből látható, a sebességi koeficiensek értékei között némely helyen eléggé jelentékeny különbségek mutatkoznak. Meg kell azonban gondolnunk, hogy az egyes mérések kísérleti hibái a komplikált formulával való számítás folytán megsokszorozódnak (a kísérletek elején főleg a reakciótermék koncentrációjának kicsiny volta, a kísérletek vége felé az egyensúlyi állapot közelsége következtében), azáltal pedig, hogy



## 12. kísérlet.

$a = 0.05$ ,  $b = 0.025$   
 $K = 19.80$ ,  $x_1 = 0.010908$

## 13. kísérlet.

$a = 0.05$ ,  $b = 0.10$   
 $K = 19.80$ ,  $x_1 = 0.02918$

## 14. kísérlet.

$a = 0.05$ ,  $b = 0.10$   
 $K = 19.80$ ,  $x_1 = 0.02918$

t	a-x	k	t	a-x	k	t	a-x	k
0	0.0500	—	0	0.0500	—	0	0.0500	—
11.1	0.04685	116.8	5.6	0.04407	110.7	5.9	0.04387	109.6
21.3	0.04517	109.6	17.5	0.03734	109.5	15.4	0.03827	108.7
34.2	0.04340	115.8	22.8	0.03578	104.6	24.8	0.03528	103.1
50.6	0.04201	117.4	34.2	0.03306	101.7	34.2	0.03298	102.9
74.5	0.04074	122.2	49.8	0.03078	96.5	50.3	0.03068	96.9
110.1	0.04001	113.5	69.8	0.02841	98.4	69.2	0.02878	93.7
162.2	0.03934	126.5	93.8	0.02688	94.4	123.2	0.02548	91.1
$\infty$	0.039092	—	$\infty$	0.02082	—	$\infty$	0.02082	—
középtérték		117.4	középtérték		102.2	középtérték		100.9

a formulában benne van az egyensúlyi állandó (az  $x_1$  érték alakjában), amelynek meghatározása elkerülhetetlen kísérleti hibákkal járt, valósággal hatványozódnak. Ha még meggondoljuk, hogy a  $k$  érték — amint az a 7) és 8) egyenletek összevetéséből megállapítható — voltaképpen két konstansnak, t. i.  $k''$ -nek, a bimolekulárisnak vett addíció sebességi koefficiensének és  $C$ -nek, az asszociáció egyensúlyi állandójának szorzata, és hogy a  $k$  értékében ilymódon a két tényező hibái szorzat alakjában foglaltatnak, akkor be kell látnunk, hogy a jelzett eltérések a három jódmolekula asszociációjáról szóló feltevés jogosultságát egyáltalán nem befolyásolhatják és az egyezést általában kielégítőnek kell tartanunk.

## Kísérletek széndisulfidos közegben 25 C°-on.

IX. Annak eldöntésére, hogy a reakciónak fent ismertetett mechanizmusa csak a  $CCl_4$ -os közeg specialitása-e, vagy pedig más közeg esetén is fennáll,  $CS_2$ -os közegben is végeztem kísérleteket. A módszer ezeknél ugyanaz volt, mint fentebb. Ezen kísérletek eredményeit a következő táblázatokban foglaltam össze:

## 15. kísérlet.

$a = 0.04$ ,  $b = 0.04$   
 $K = 7.78$ ,  $x_1 = 0.00798$

## 16. kísérlet.

$a = 0.08$ ,  $b = 0.08$   
 $K = 7.78$ ,  $x_1 = 0.02423$

## 17. kísérlet.

$a = 0.0121$ ,  $b = 0.20$   
 $K = 7.78$ ,  $x_1 = 0.00726$

t	a-x	k	t	a-x	k	t	a-x	k
0	0.0400	—	0	0.0800	—	0	0.0121	—
8.6	0.03956	20.8	3.8	0.07582	31.4	52.4	0.01167	24.8
27.0	0.03864	22.4	12.6	0.07000	29.5	126.4	0.01108	26.9
61.4	0.03736	22.1	20.9	0.06653	29.2	207.0	0.01055	27.5
86.5	0.03666	21.7	30.1	0.06418	28.0	253.0	0.01027	28.0
117.8	0.03591	21.7	42.6	0.06169	28.2	403.0	0.00947	29.9
156.4	0.03510	22.4	59.8	0.05979	27.3	545.0	0.00893	30.2
204.5	0.03423	24.1	79.0	0.05845	27.3	2340.0	0.00641	30.0
264.0	0.03359	24.4	$\infty$	0.05577	—	$\infty$	0.00484	—
285.0	0.03344	24.3						
$\infty$	0.03202	—						
középtérték		22.7	középtérték		28.7	középtérték		28.2



## 18. kísérlet.

$a = 0.025$ ,  $b = 0.20$   
 $K = 7.78$ ,  $x_1 = 0.01476$

## 19. kísérlet.

$a = 0.05$ ,  $b = 0.05$   
 $K = 7.78$ ,  $x_1 = 0.01152$

## 20. kísérlet.

$a = 0.10$ ,  $b = 0.10$   
 $K = 7.78$ ,  $x_1 = 0.03395$

t	a-x	k	t	a-x	k	t	a-x	k
0	0.0250	—	0	0.0500	—	0	0.1000	—
9.3	0.02431	25.1	10.5	0.04851	25.2	7.4	0.08497	33.0
26.3	0.02325	24.4	44.5	0.04511	25.9	16.1	0.07831	30.0
59.7	0.02151	25.1	84.0	0.04283	26.1	23.2	0.07402	32.7
93.4	0.02022	25.0	174.3	0.04040	25.7	38.9	0.07049	30.4
144.7	0.01872	25.1	304.5	0.03901	27.8	62.7	0.06769	31.5
260.5	0.01634	26.5	426.0	0.03872	25.8	96.4	0.06641	33.9
392.0	0.01473	27.5	∞	0.03848	—	∞	0.06605	—
516.0	0.01358	29.7						
∞	0.01024	—						
középtérték		26.1	középtérték		26.1	középtérték		31.9

Amint látható, a 16) egyenlet szerint számított sebességi koefficiensek ugyanazon kísérletben kielégítően egyeznek, az abszolút koncentráció növekedtével azonban félre nem ismerhető fokozatos növekedést mutatnak, aminek oka egyelőre ismeretlen. Mindezek azonban a sebességi koefficiensek általában való egyezésének tényét nem befolyásolhatják és így megállapíthatjuk, hogy a reakció mechanizmusa széndisulfidos közeg esetén is ugyanolyan, mint aminőnek széntetrachloridos közeg esetén is találtuk, amiből viszont az következik, hogy a három jód-molekula asszociációjáról szóló feltevés széntetrachloridos közeg esetén is érvényes. Hogy ezen következtést kísérletileg is alátámasszam, itt is végeztem rendszám-meghatározásokat. A 15. és 16. kísérletből Ostwald és van t'Hoff szerint a reakció összrendszámát, a 17. és 18. kísérletből az izoláció módszerével a jódra vonatkozó rendszámot határoztam meg. Az egyenlő relatív átalakulások idejét és a kezdeti sebességeket áttekinthetőség kedvéért a következő táblázatban foglaltam össze:

	15. kísérlet	16. kísérlet	17. kísérlet	18. kísérlet
Kezdeti sebesség az első titrálásból... ..	0.000,0512	0.001,10	0.000,00821	0.000,0742
Kezdeti sebesség a második titrálásból... ..	0.000,0504	0.000,794	0.000,00807	0.000,0665
$1/20$ átalakulás ideje (percekben) ... ..	44.0	3.6	75.0	18.0
$1/10$ átalakulás ideje ... ..	114.5	9.0	156.0	39.0
$1/8$ átalakulás ideje ... ..	157.0	12.6	—	—
$1/7$ átalakulás ideje ... ..	201.5	15.6	—	—
$1/6$ átalakulás ideje ... ..	—	—	287.5	75.0



A számított rendszámokat a következő táblázat tartalmazza:

	Az első titrálás- ból	A máso- dik tit- rálásból	Az $1/20$	Az $1/10$	Az $1/8$	Az $1/7$	Az $1/6$
			átalakulások időiből				
A reakció összrendszáma a 15. és 16. kísérletből	4·42	3·98	4·61	4·67	4·64	4·69	—
A jódra vonatkozó rend- szám a 17. és 18. kísér- letből	3·03	2·91	2·97	2·91	—	—	2·85

E számokból is kitűnik, hogy a reakció a jódra vonatkozólag tri-molekulás, míg a reakció összrendszámának feltűnően magas értékei azt látszanak bizonyítani, hogy a zavaró hatások nem a jód, hanem az eruca-sav oldaláról származnak.

### A reakciósebesség temperaturakoefficiensének meghatározása.

X. A hőmérsékleti koefficiens megállapítása végett  $35\cdot0\text{ C}^0$ -on és  $15\cdot0\text{ C}^0$ -on, illetve  $13\cdot8\text{ C}^0$ -on is végeztem kísérleteket mind  $\text{CCl}_4$ -es, mind pedig  $\text{CS}_2$ -os közegben. Az utóbbi, alacsonyabb temperaturákat úgy állítottam elő, hogy a thermostaton gyors áramban vízvezetéki vizet vezettem keresztül. E kísérletek eredményeit táblázatokban foglaltam össze. (21—36. kísérlet.)

### Kísérletek széntetrachloridos közegben $35\cdot0\text{ C}^0$ -on.

#### 21. kísérlet.

$a = 0\cdot03$ ,  $b = 0\cdot03$

$K = 10\cdot946$ ,  $x_1 = 0\cdot00620$

#### 22. kísérlet.

$a = 0\cdot04$ ,  $b = 0\cdot04$

$K = 10\cdot928$ ,  $x_1 = 0\cdot00390$

#### 23. kísérlet.

$a = 0\cdot05$ ,  $b = 0\cdot05$

$K = 10\cdot940$ ,  $x_1 = 0\cdot0141$

#### 24. kísérlet.

$a = 0\cdot05$ ,  $b = 0\cdot05$

$K = 10\cdot940$ ,  $x_1 = 0\cdot0141$

t	a—x	k	t	a—x	k	t	a—x	k	t	a—x	k
0	0·0300	—	0	0·0400	—	0	0·05000	—	0	0·0500	—
13·4	0·02914	88·0	7·9	0·03844	87·8	6·1	0·04687	100·1	5·7	0·04700	101·8
29·5	0·02832	87·6	19·0	0·03668	92·1	12·5	0·04457	101·0	13·3	0·04439	99·6
48·2	0·02758	86·8	29·0	0·03539	97·1	19·1	0·04295	99·2	22·5	0·04221	100·2
86·4	0·02641	89·9	43·5	0·03432	92·1	32·6	0·04067	98·8	32·0	0·04075	98·8
114·3	0·02579	92·6	69·6	0·03296	89·5	57·2	0·03854	96·0	43·8	0·03966	93·7
152·0	0·02535	87·6	123·0	0·03125	97·7	86·1	0·03730	94·9	74·3	0·03767	96·4
$\infty$	0·02380	—	214·0	0·03048	92·0	133·3	0·03636	99·0	125·0	0·03648	97·1
			$\infty$	0·03010	—	$\infty$	0·03590	—	$\infty$	0·03590	—
középérték		88·7	középérték		92·6	középérték		98·4	középérték		98·2



Kísérletek széntetrachloridos közegben 13·80 C<sup>0</sup>-on.

## 25. kísérlet.

a = 0·03, b = 0·03  
K = 39·26, x<sub>1</sub> = 0·0123

## 26. kísérlet.

a = 0·04, b = 0·04  
K = 39·04, x<sub>1</sub> = 0·01833

## 27. kísérlet.

a = 0·05, b = 0·05  
K = 38·82, x<sub>1</sub> = 0·02475

## 28. kísérlet.

a = 0·05, b = 0·05  
K = 38·82, x<sub>1</sub> = 0·02475

t	a-x	k	t	a-x	k	t	a-x	k	t	a-x	k
0	0·0300	—	0	0·0400	—	0	0·0500	—	0	0·0500	—
11·6	0·02888	131·0	8·8	0·03727	143·3	5·9	0·04553	150·7	5·7	0·04568	149·6
27·9	0·02769	125·0	16·7	0·03554	139·0	10·5	0·04292	155·2	10·4	0·04309	151·5
44·0	0·02651	134·6	28·8	0·03371	130·7	17·2	0·04043	151·1	17·6	0·04038	147·6
62·9	0·02564	129·4	42·1	0·03223	125·1	30·0	0·03714	146·5	27·7	0·03759	147·8
93·0	0·02448	127·1	61·1	0·03006	135·9	52·3	0·03401	137·7	46·8	0·03458	140·5
150·6	0·02266	134·8	90·5	0·02836	130·0	80·5	0·03154	135·4	75·2	0·03159	143·7
229·5	0·02142	128·1	132·0	0·02648	134·0	119·0	0·02937	139·0	129·8	0·02885	142·7
∞	0·01770	—	∞	0·02167	—	∞	0·02525	—	∞	0·02525	—
középérték		130·0	középérték		134·0	középérték		145·1	középérték		146·2

Kísérletek széndisulfidos közegben 35·0 C<sup>0</sup>-on.

## 29. kísérlet.

a = 0·03, b = 0·03  
K = 4·454, x<sub>1</sub> = 0·00320

## 30. kísérlet.

a = 0·05, b = 0·05  
K = 4·458, x<sub>1</sub> = 0·00790

## 31. kísérlet.

a = 0·07, b = 0·07  
K = 4·440, x<sub>1</sub> = 0·01395

## 32. kísérlet.

a = 0·10, b = 0·10  
K = 4·474, x<sub>1</sub> = 0·0251

t	a-x	k	t	a-x	k	t	a-x	k	t	a-x	k
0	0·0300	—	0	0·05000	—	0	0·0700	—	0	0·1000	—
12·0	0·02981	20·3	9·2	0·04876	24·1	6·6	0·06671	25·0	5·9	0·08878	29·2
34·4	0·02949	20·3	16·4	0·04791	24·9	14·2	0·06393	26·0	13·6	0·08226	29·4
89·0	0·02889	19·7	43·0	0·04571	25·6	26·2	0·06118	26·3	19·8	0·07973	28·8
193·5	0·02792	23·4	63·5	0·04489	23·7	41·2	0·05935	25·4	32·6	0·07725	27·0
315·0	0·02735	25·0	91·3	0·04382	25·2	62·3	0·05766	26·7	44·5	0·07606	27·0
418·0	0·02716	23·7	136·5	0·04290	26·5	98·2	0·05679	24·1	∞	0·07490	—
∞	0·02680	—	∞	0·04210	—	∞	0·05605	—	∞	—	—
középérték		22·1	középérték		25·0	középérték		25·6	középérték		28·3

Kísérletek széndisulfidos közegben 15·0 C<sup>0</sup>-on.

## 33. kísérlet.

a = 0·03, b = 0·03  
K = 13·788, x<sub>1</sub> = 0·00718

## 34. kísérlet.

a = 0·05, b = 0·05  
K = 13·808, x<sub>1</sub> = 0·01598

## 35. kísérlet.

a = 0·07, b = 0·07  
K = 13·772, x<sub>1</sub> = 0·0263

## 36. kísérlet.

a = 0·10, b = 0·10  
K = 13·786, x<sub>1</sub> = 0·0437

t	a-x	k	t	a-x	k	t	a-x	k	t	a-x	k
0	0·0300	—	0	0·0500	—	0	0·0700	—	0	0·1000	—
25·1	0·02950	26·0	11·3	0·04830	26·5	7·3	0·06599	26·7	12·8	0·07823	32·8
53·2	0·02895	27·4	24·2	0·04682	25·3	16·3	0·06173	29·7	21·1	0·07264	31·8
99·2	0·02831	25·6	48·7	0·04443	26·0	24·4	0·05925	29·2	32·2	0·06813	31·1
145·0	0·02786	23·6	70·6	0·04314	24·9	37·5	0·05619	29·1	44·8	0·06473	31·2
199·2	0·02707	26·4	109·3	0·04101	25·1	58·5	0·05282	29·3	70·6	0·06103	30·7
261·7	0·02642	27·3	145·7	0·03975	24·5	89·7	0·04989	28·9	104·9	0·05870	30·2
347·2	0·02588	26·2	224·8	0·03764	25·3	135·7	0·04746	28·5	160·0	0·05709	31·0
∞	0·02282	—	∞	0·03402	—	∞	0·04370	—	∞	0·05630	—
középérték		26·1	középérték		25·4	középérték		28·8	középérték		31·3

(Vége következik.)



## A jód solvatatója aethylalkohollal széndisulfidos közegben.

Irta: Radványiné Domby Mária.

(Közlemény a m. kir. Állatorvosi Főiskola vegytani intézetéből.)

I. Az ibolyaszínű jódoldatok abszorpciós spektruma lényegileg meg egyezik a jód gőzével. Ebből az azonosságból már régóta azt következtették, hogy az ibolyaszínű jódoldatokban a jód molekulánagysága megfelel a jódgőz molekulánagyságának, azaz a  $(J_2)$  képletnek. A barna oldatokban levő jód molekulaállapotáról többféle feltevést állítottak fel. Egyesek polymer-jódmolekulák keletkezésével magyarázták a barna színt olyképen, hogy a színnek ibolyából barnába való átmeneténél több és több atómból álló jódmolekula keletkezik. E feltevést igazolni próbálta Paterno és Nasini,<sup>1</sup> Loeb,<sup>2</sup> Gauthier és Charpy<sup>3</sup> és mások molekulasúly-meghatározásokkal és adataikból a  $J_2$ ,  $J_3$ ,  $J_4$  képleteknek megfelelő molekulák létezésére következtettek. Később Rigollot,<sup>4</sup> majd Krüss és Thile<sup>5</sup> optikai vizsgálatai szintén ezen felfogást látszottak igazolni. Ugyancsak ezen az állásponton volt Wiedemann,<sup>6</sup> ki a jódoldatok színének a hőmérséklettel való változását polymer jódmolekulák keletkezésével, illetőleg szétbomlásával magyarázta.

Más eredményeket kapott Beckmann,<sup>7</sup> aki ebullioszkópos és Stockkal<sup>8</sup> együtt végzett kryoszkópos mérései útján megállapította, hogy a jód molekulasúlya úgy az ibolya, mint barna színű oldataiban egyenlő és a  $J_2$ -képletnek megfelelő, kivéve a benzolos oldatokat. Az itt kapott, normálisnál ( $J_2$ ) nagyobb molekulasúlyt szilárd jódbenzololdat keletkezésével magyarázták. Ezeket az eredményeket erősítették Krüss és Thile<sup>9</sup> ebullioszkópos és kryoszkópos méréseikkel, úgyszintén Nernst<sup>10</sup> és Hertz<sup>11</sup> és mások.

Beckmann és Stock azt tételezték fel, hogy a jódoldatok színkülönbségének oka a jód és az oldószer között létrejövő addíciós vegyület keletkezése. Ezt a felfogást igazolta Wentig<sup>12</sup> ebullioszkópos és kryoszkópos, Hantzsch és Vagt<sup>13</sup> megoszlási hányados-, Dawson<sup>14</sup> molekulatérfogat-, Hildebrand és Glascock<sup>15</sup> kryoszkópos- és Pomilio<sup>16</sup> viszcositás-

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 21, 2153 (1888).

<sup>2</sup> Zeitschr. physik. Chem. 2, 606 (1888).

<sup>3</sup> Compt. rend. 110, 189 (1890).

<sup>4</sup> Compt. rend. 112, 38 (1891).

<sup>5</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 7, 52 (1894).

<sup>6</sup> Wied. Ann. 41, 299 (1890).

<sup>7</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 5, 76 (1889).

<sup>8</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 107 (1895).

<sup>9</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 7, 52 (1894).

<sup>10</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 6, 16 és 573 (1890).

<sup>11</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 6, 358 (1890).

<sup>12</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 68, 513 (1909).

<sup>13</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 30, 258 (1899).

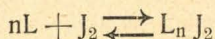
<sup>14</sup> Journ. Chem. Soc. London 97, 1041 és 1896 (1910).

<sup>15</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 31, 26 (1909).

<sup>16</sup> Chem. Ztg. 437 (1912).



mérésekkel. Eszerint minden organikus jódoldatban feltételezhető a következő egyensúly:



(hol L az oldószer-molekulát jelenti).

Azok az oldatok, melyeknek spektruma a leginkább különbözik a jód gőzétől, tehát a barna oldatok, tartalmazzák a legtöbb addíciós vegyületet. Az addíciós egyensúly változik a hőmérséklettel, és pedig Waentig<sup>1</sup> szerint a hőmérséklet emelésekor az alsó nyíl irányában és innen van az, hogy a barna oldatok hevítéskor ibolyaszínűvé lesznek.

Hildebrand és Glascock<sup>2</sup> az addíciós folyamat egyensúlyi állapotját is keresték. A jód ibolyaszínű oldataiba (CS<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>) lassankint több és több ú. n. aktiv oldószert (a jódot barna színnel oldóvegyület) adtak, miközben kolorimetrikus méréseket végeztek ezen oldatok és standard barna jódoldatok között. Adataikból egyensúlyi állandókat számítottak, melyek a

$K = \frac{c_1 c_2}{c}$  reakcióegyenletnek feleltek meg, hol c<sub>1</sub> a jód, c<sub>2</sub> a hozzáadott

aktiv oldószer, c pedig a keletkezett addíciós vegyület koncentrációja. Waentig<sup>3</sup> kifogásolja e szerzők ama feltevését, hogy az ibolya oldatok egyáltalán nem, a barna standardoldat pedig csakis addíciós vegyületet tartalmaz. Továbbá azt sem látja bebizonyítotttnak, hogy a különböző addíciós vegyületek ugyanolyan színűek.

Az újabb időkben Piccard és Herrmann<sup>4</sup> vizsgálatai folyamán kiderült, hogy az ibolya oldatoknak igen alacsony hőmérsékleten bekövetkező megbarnulása gondosan tisztított oldatokban elmarad, de aránylag igen kis mennyiségű alkohol hozzáadására ismét észlelhető. A megbarnulás tehát az oldószerben szennyezésként jelenlevő telítetlen karakterű (oxigén-, kén- és nitrogéntartalmú) vegyületekre vezetendő vissza, melyekkel a jód addíciós vegyületeket képez, s amely addíciós vegyületek közönséges hőmérsékleten már disszociálva vannak.

II. A fentiek szerint nem lehet kétséges, hogy a barna jódoldatokban a jód legalább is részben laza vegyületet, ú. n. solvatumot képez az oldószerral s hogy a barna szín e vegyülettől ered. Alkoholtartalmú oldatokat spektrálfotometrikusan vizsgálva, annak megállapítása volt a célom e dolgozatban, hogy egy molekula jód (J<sub>2</sub>) hány molekula alkoholt köt meg ilyen solvatum alakjában. Vizsgálataim célja és módszere tehát elvileg azonos volt Hildebrand és Glascock-éval, ennek ellenére is szükségesnek tartottam e vizsgálatokat elvégezni, mivel az említett kísérletezők metodikájával és így eredményeivel szemben is jogos ellenvetések tehetők. Metodikájával szemben ellenvethető ugyanis az, hogy nem homogén fénnnyel dolgoztak; a higany vonalaiból a 404 6  $\mu$ -s, a 407 8  $\mu$ -s és a 435 8  $\mu$ -s hullámhosszúságúak szerepelhettek méréseiknél, feltéve, hogy a többiek kiszűrése valóban tökéletesen sikerült. Homogén fénnnyel különböző hullám-

<sup>1</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 68, 513 (1909).

<sup>2</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 31, 26 (1909) és Zeitschr. f. phys. Ch. 74, 679 (1910).

<sup>3</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 68, 513 (1909).

<sup>4</sup> Helv. Chim. Acta 5, 625 (1922), lásd még Piccard, Helv. Chim. Acta 5, 243 (1922), illetve Lachmann Journ. Amer. Chem. Soc. 25, 50 (1903) és Vau bel, Journ. f. prak. Ch. (2), 63, 381 (1901).



hosszaknál nem vizsgálták a jódoldatok abszorpcióspektrumát, nem állapították meg az abszorpciómaximumok helyét s így nem volt módjukban azokat a hullámhosszakat kikeresni, ahol a módszer a legérzékenyebb. Ha tehát nem is érthettem egyet Waentig ellenvetéseinek mindegyikével, mégis szükségesnek mutatkozott e vizsgálatokat reprodukálhatóbb módon a spektrum számba jövő egész területére kiterjeszteni, egyensúlyi állandókat a spektrum több helyén végzett mérésekből számítani s ezáltal az eredményeket biztosabbá tenni.

Céлом elérésének érdekében mértem a tiszta  $\text{CS}_2$ -os és tiszta alkoholos oldatok molekuláris extinkciócoefficiensét a spektrum különböző hullámhosszúságú részein, úgyszintén a  $\text{CS}_2$ -os és alkoholos oldószerkeleggyel készített jódoldatok extinkciócoefficiensét a spektrum ugyanazon vonalainál. Számításaimra azon helyek ígérkeztek legalkalmasabbaknak, amelyeknél a két tiszta oldószernél kapott érték a leginkább különbözött egymástól; itt tág tér nyílt a közbeeső értékek pontos meghatározására.

III. Kísérleteimhez a König-Martens-Grünbaum-féle spektrálfotométert használtam és az extinkciócoefficienseket az általuk használt képlet szerint számítottam. Fényforrásokul higanygőzlámpa, nitrálámpa és heliumcső szolgált. A méréseket az egyes fényforrások jellegzetes vonalain végeztem. A higanylámpa használatakor a fényforrás és a készülék közé üveglapot, majd ammoniumrhodanidos chininszulfátoldatréteget iktattam az ultraibolyasugarak visszatartására. Azt tapasztaltam ugyanis, hogy a higanylámpa fényétől átjárt oldatoknak abszorpcióképessége megváltozik. Ezen változást az ibolyavonalaknál való méréseknél tapasztaltam és az ultraibolyasugarak zavaró hatásának tulajdonítottam. Fehér fény használatakor, hogy az elérni kívánt hullámhosszúságot lehetőleg izoláljam, az okulárrést a lehető legszűkebbre és mindig ugyanakkorára állítottam be.

A spektrálfotométer kalibrálását a Hg, He és H vonalain végeztem oly módon, hogy a jellegzetes vonal két szélső határának helyét mérve (3—4-szer), a kapott adatoknak középértékét vettem. Az így nyert adatokból és a nekik megfelelő hullámhosszakból kapott görbén minden vonalnak a helyét megtalálhattam.

Az oldatok készítéséhez használt reszublimált jódot oly módon tisztítottam, hogy először 1.35 fajsúlyú  $\text{CaCl}_2$ -oldattal a jód megolvadásáig hevítettem és körülbelül 5 percig ezen a hőfokon hagytam. A kimosott és szárított jódot  $\text{BaO}$ -al összedörzsölve szublimáltam. Azután  $\text{BaO}$ -ból és  $\text{KJ}$ -ből keveréket készítve, abból 20%-nyi mennyiséget adtam a jódhoz, ezzel jól összekeverve és végül önmagában ismét szublimáltam.

Az aethylalkoholos oldatok készítésénél használt abszolút alkohol előállítását Winkler<sup>1</sup> módszere szerint végeztem. Az előírás pontos betartásával tisztított alkohol fajsúlyát pyknométerrel meghatározva, az 15°-on 0.79343-nak adódott, ami szerint az alkohol 100%-os volt.

<sup>1</sup> Berichte d. deutsch. Chem. Ges. 38, 3612 (1905) és Zeitschrift f. angewandte Chem. 29, 18 (1916).



## Kivonat a szakosztályok ügyrendjéből.

### II. A szakosztályok tagjai.

7. A szakosztályoknak vannak :

- a) rendes,
- b) rendkívüli és
- c) vendégtagjai.

8. Valamely szakosztálynak *rendes* tagja a Természettud. Társulat minden fővárosi és vidéki tagja lehet, aki *ebbeli óhaját* a szakosztály *elnökénél* vagy *jegyzőjénél* bejelenti.

9. Valamely szakosztály rendkívüli tagjai lehetnek :

- a) Más szakosztály tagjai,
- b) Az osztályülések iránt érdeklődő nem társulati tagok, akik a szaküléseken való részvételüket két rendes tag útján

a szakosztály elnökénél vagy jegyzőjénél minden év elején bejelentik.

10. Egy szakosztályi ülés vendége lehet minden érdeklődő, kit valamely rendes tag arra az ülésre bevezet.

11. A rendes tagok jogai

- a) Az osztályüléseken jelen lehetnek,
- b) Az aktív és passzív választási jog,
- c) Előadásokat tarthatnak,
- d) Az előadásokhoz hozzászólhatnak,
- e) A szakosztály céljaira vezető indítványokat tehetnek.

12. A rendkívüli és vendégtagok jogai a megelőző 11 §. b) és e) pontja alatt említett jog kivételével ugyanazok.

## Kivonat a chemiai szakosztály ügyrendjéből.

### Az előadások rendje.

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizennégy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

18. Vidéki tagok, akik dolgozataikat felolvasatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki e dolgot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendes tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás rend-

szerint fél óránál tovább nem tarthat. Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kíváncsinos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

20. Minden előadó köteles előadásának tömött rövidegességgel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén, vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék.



A Kir. M. Természettudományi Társulat kiadásában  
megjelent:

# **A MINŐSÉGI CHEMIAI ANALIZIS MÓDSZEREI**

Irta:

**DR. SCHEITZ PÁL †**

műegyetemi adjunktus.

Átdolgozta és a II. kiadást sajtó alá rendezte

**DR. PLANK JENŐ**

műegyetemi magántanár.

**Kedvezményes ára a Társulat tagjai részére 6 pengő,  
bolti ára 10 pengő.**

A Kir. M. Természettudományi Társulat kiadásában  
megjelent:

**DR. VUK MIHÁLY**

## **AZ ÉLELMISZEREK**

## **CHEMIAI TECHNOLÓGIÁJA**

**Kedvezményes ára a Társulat tagjai részére 8 pengő,  
bolti ára 12 pengő.**



*Ribb. K. K. K.*

# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN  
THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

ILOSVAY LAJOS  
BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV  
SZARVASY IMRE

BUGARSZKY ISTVÁN  
VARGA JÓZSEF  
'SIGMOND ELEK

KARLOVSZKY GEYZA  
ZEMPLÉN GÉZA

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1927. ÁPRILIS

XXXIII. ÉVFOLYAM. 4. FÜZET

BUDAPEST  
KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1927.



## TARTALOM.

	Oldal
<i>Brummer Ernő</i> : A sósavvizgőzeleg vezetőképességének vizsgálata. (Vége)	49
— Über die Leitfähigkeit des Chlorwasserstoff-Wasserdampf-gemisches	52
<i>Szelestey Gyula</i> : $J_6$ molekulák létezéséről a jód széndisulfidos és széntetra-chloridos oldataiban. (Vége)	53
— Über die Existenz sechsatomiger Jodmoleküle in Lösungen des Jods in $CS_2$ und $CCl_4$	55
<i>Radványiné Domby Mária</i> : A jód solvatatója aethylalkohollal széndisulfidos közegben. (Vége)	56
— Über die Solvation des Jods mit Aethylalkohol im $CS_2$ als Medium	64

### Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépeltessék le, lehetőleg a félv egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefelenyomatokat haladéktalanul javítsák ki, de átszővegezés nélkül.

Minden kézirathoz mellékelendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegen nyelvű kivonat.

A szerzők díjtalanul 25 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal, vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefelenyomatok: dr. P l a n k J e n ő műegyetemi m. tanár címére (Budapest, I., Budafoki-út 8. sz., II. em.) küldendők.



## A sósavvizgőzelegy vezetőképességének vizsgálata.

Brunner Ernő-től.

(Vége.)

Az ionok elválasztásához szükséges munka *adott koncentrációk* esetére is kiszámítható a Kossel-féle összefüggés segítségével. Egyszerűség kedvéért mindig csak két-két iont tekintünk összetartozónak<sup>1</sup> és a munkát 1 g aeq.-re számítjuk át. Ehhez ismernünk kell az illető oldatban az ionok távolságát (d). Ennek kiszámítása az oldat összetételének ( $\text{HCl}\%$  = g) és fajsúlyának (s) ismeretével történhetik, a disszociációfokot — egyszerűség kedvéért — ismét csak 100%-nak véve. Az értéket a Kossel-féle egyenletbe ( $D = 1.00 \dots$ )<sup>2</sup> behelyettesítve (egyszersmind a g aeq.-re és caloriákra való átszámítást is elvégezve):

$$A \text{ (cal.)} = 2.283 \cdot 10^4 \cdot \sqrt[3]{g \cdot s}.$$

Ha ily módon az *oldatban* levő ionok teljes elválasztásához ( $\infty$  távíteléhez) szükséges munka (A), és a *sósavmolekulában* levő ionok teljes elválasztásához szükséges munka ( $A'' = 323,000$ ) ismeretes, kiszámítható az a munka is, amely a *sósav ionjainak az oldatban* elfoglalt helyzetbe viteléhez kell, mivel ez ( $A_d$ )

$$A_d = A'' - A \quad (A < A'')$$

$A_d$  lesz tehát az illető oldat keletkezésekor a disszociációs munka. Ennek értékeit különböző HCl koncentrációk mellett a következő oldalon lévő táblázat tünteti fel.

A disszociáláshoz szükséges munka konstans hőmérsékleten tehát annál nagyobb, minél távolabb vihetők egymástól az ionok, vagyis, minél hígabb az oldat. Végtelen hígításban (helyesebben olyan híg oldatban, amelyben akkora az iontávolság, mint a tényleges eltávolodás a Franck-Foot-Mohler-féle kísérleteknél, vákuumban)  $A = 0$  és így  $A_d$  eléri  $A''$  értékét, tehát

$$A_d = A'' = 323,000 \text{ cal.}$$

<sup>1</sup> Milner, Ghosh stb. nyomán. Erre vonatkozóan lásd pl. F. Auerbach: Die neuen Wandlungen der Theorie der elektrolyt. Dissoz. (Ergebnisse d. ex. Naturw. I. köt. 228. o. (1922) és E. Hückel: Zur Theorie d. Elektrolyte, (loc. cit. III. köt. 199. o. [1924]).

<sup>2</sup> Amint láttuk, a disszociációs munka értéke végtelen hígítás esetében független volt a közeg dielektromos állandójától, bár ennek éppen itt kellett volna a legfeltűnőbbben mutatkoznia. Ugyanis minél hígabb az oldat, annál vastagabb víréteg választja el az ionokat. Töményebb oldatokban tehát mindenképpen jogos a disszociációs munka kiszámításánál a közeg dielektromos állandója helyett a vákuumét ( $D = 1.00 \dots$ ) használni.



VIII. Táblázat.

Szám	Mol. H <sub>2</sub> O pro mol. HCl	HCl %	Fs. (15 C°)	d. 10 <sup>7</sup> cm	A <sub>dt</sub> 15°	Q.	Q'.
1.	3	40·289	1·201	0·396	239,800	13,362	253,100
2.	8	20·24	1·101	0·513	258,700	15,7*	274,400
3.	50	3·891	1·019	0·912	286,900	17,115	304,000
4.	300	0·6702	1·002	1·648	303,000	17,315	320,300
5.	30,000	0·0067	1·000	7·657	318,700	—	>336,000
6.	∞	0·0...	1·000	∞	323,000	—	350,000

\* Interpolálva.

A higitás előrehaladtával a hidratáció is fokozódik és termeli az ionok további eltávolításához szükséges munkatöbbletet.<sup>1</sup> Ez abból is kitűnik, hogy a higitást hőfejlődés kíséri. (Az oldáshőket lásd VIII. táblázatban Q alatt.)<sup>2</sup> Ha véges koncentrációjú oldatban is érvényesnek fogadjuk el azt, hogy az oldási hő és a disszociációs munka összege egyenlő a hidratáció termelte munkával (Q''), úgy:

$$Q'' = A_d + Q$$

Az így kapott értékeket, amelyek tehát adott hőmérsékleten az egyes koncentrációk mellett a hidratációs folyamatok termelte munka értékét jelentik, l. a táblázat utolsó oszlopában. Ezek szerint pl. a 40·3%-os sósavoldatban a hidratációs folyamat az általa termelhető energiának még csak 72·3%-át szolgáltatva és a tapasztalattal megegyezően a hidratációs munka a higitás-sal egy határérték felé közeledik.

Az oldat felmelegítésekor az ionok hőkiterjedés folytán előálló eltávolodása szintén munkát igényel. Ez a munka elhanyagolhatóan kicsiny. A gőzzéválás pillanatában bekövetkező eltávolodás azonban már jelentős energiafelhasználást kíván. Így pl. 1 g eqq. 20·24%-ossá oldott Cl disszociációs munkája  $A_d = 258,700$  cal. A 110°-os oldat,<sup>3</sup> alig valamivel több;  $A_d = 259,600$  cal. Az ionelválasztás munkáját gőzállapotra az alábbi összefüggés fejezi ki:

$$A \text{ (cal.)} = \frac{2 \cdot 283 \cdot \sqrt[3]{g \cdot s}}{\sqrt[3]{(1 \cdot 244 \cdot 10^3 \cdot s. - 6 \cdot 338 \cdot g \cdot s.) \cdot (1 + \alpha t)}}$$

Ennek segélyével tehát a gőzelemek disszociációs munkája is kiszámítható. Ezt 20·24%-os sósavoldat gőzére normális nyomáson 110° és 160°-nyi hőmérsékleten az alábbi táblázat tünteti fel.

IX. táblázat.

	Folyadék		Gőzeleg	
	15°	110°	110°	160°
Adt. (cal.) ...	258,700	259,600	317,600	317,800
dt (10 <sup>-7</sup> cm) ...	0·513	0·520	6·146	6·408

<sup>1</sup> Fajans: Die Naturw. 9, 737. o. (1921).<sup>2</sup> Landolt-Börstein-Roth: Tabellen, 1558, (1923).<sup>3</sup> A sósavoldatok fajtérfogatának értékeit 100 C°-ig l. Landolt-Börstein-Roth: Tabellen, 429. o. (1923).



Amikor tehát a  $110\text{ C}^0$ -on forró sósavoldat  $110\text{ C}^0$ -ú gőzeleggyé alakul, az ionok eltávolításához körülbelül  $58,000\text{ cal.}$  szükséges. A gőzelegy további melegítésénél ez a munka ismét elhanyagolhatóvá lesz. A gőzzéválás pillanatában tehát a rendszernek nagyobb energiamennyiséget kell felvennie (ha a sósav a gőzben is disszociálva van).

Ezek szerint a gőzzéváláskor lehetséges két különböző változás a következő energiamennyiségeket igényli.

1. A sósav a gőzelegyben is disszociálva van. Ekkor a gőzzéválás alkalmával a már felvett (l.  $100\text{ C}^0$  folyadék),  $259,600\text{ calorián}$  kívül körülbelül  $58,000$  (összesen  $317,600\text{ cal.}$ ) kell. Ezt az energiát nem termelheti további hidratáció, mivel, amint láttuk, gőzzéváláskor a hidratáció mértéke nem növekedni, hanem csökkenni törekszik.

2. Az ionok a sósavoldat elpárolgása alkalmával rekombinálnak sósavmolekulákká. A  $110\text{ C}^0$ -os folyadék disszociációs munkája  $259,600\text{ cal.}$  a rekombinációs folyamán felszabadul. Mivel ilyen töménységű sósavoldatban a hidratációs folyamatok által termelt munka mindössze körülbelül  $274,400\text{ cal.}$  az elpárolgást okozó hőforrásnak csak az oldáshőt (körülbelül  $15,700\text{ cal.}$ ) kell pótolnia. Természetesen úgy az előbbi, mint jelen esetben a párolgási hővel együtt.

A második lehetőség tehát  $3.69$ -szer kisebb munkát igényel. A kísérletek tanúsága szerint a rendszer átalakulása a gőzzéváláskor tényleg ezt az utat követi. Hogy például  $110\text{ C}^0$ -ú  $\text{HCl}$  gáz- és vízgőz elegyítésekor sem következik be disszociáció, disszociált rendszer instabilitása magyarázza meg. Utóbbi ugyanis hőfejlődés ( $58,000 - 15,700 = 42,300\text{ cal.}$ ) kíséretében mehet át a disszociálatlan állapotba.

### Összefoglalás.

1. Az elektrolites disszociáció mechanizmusának magyarázata alapján lehetségesnek látszik a disszociációt gőzállapotban is előidézni.

2. A sósav szerkezete alapján vízgőzelegyében disszociáció volna várható és így nagyobbfokú vezetőképesség is.

3. A gőzelegy és elegyrészei vezetőképességének mérésére használt berendezés lehetővé tette  $10^{-11}\text{ cm}^{-1}\text{ ohm}^{-1}$  nagyságrendű vezetőképességek mérését. A kísérletek folyamán kitűnt:

a) hogy a sósavvízgőzelegy vezetőképessége még ilyen érzékeny berendezéssel is alig mérhető, tehát jóval kisebb mint a disszociáció esetén várható érték és

b) nagyságrendje azonos az elegyrészek vezetőképességének nagyságrendjével, ami a disszociáció esetében nem állhatna fenn. Amennyire az adatokból következtetni lehet, a vízgőz a jobban vezető sósavgázt egyszerűen felhigítja.

4. Hasonló viszonyokat találunk az ammonia és a széndioxid vízgőzelegyeknél is; utóbbi a sósavhoz hasonlóan rosszabbul, előbbi azonban jobban vezet, mint a száraz gáz. Ezt a kisfokú vezetőképesség-növekedést csakis adszorpciós jelenségeknek tudhatjuk be.

5. A disszociált állapot megszüntének okát a gőzzévállással csak a sósavnál, mint kísérleti és elméleti szempontból egyaránt legalkalmasabb anyagnál sikerül megadni. Mivel a disszociáció szempontjából fontosnak vélt tényezők az elpárolgás alkalmával történt megváltozása nem alkalmas a



disszociáció megszüntének megmagyarázására, a hidratációs elmélet szempontjából kísértem meg a jelenség értelmezését. Kimutatható:

a) hogy a disszociáció folyamatának energiatermelő szakaszát, a hidratációt a gőzzéválással járó koncentrációcsökkenés és dielektromos állandó változás kedvezőtlenül befolyásolják,

b) hogy az elpárolgáskor bekövetkezhető két lehetőség, úgy mint a disszociáció fennmaradása vagy megszünt egyformán energiát emésztő folyamatok ugyan, de az előbbi kb. 360%-kal nagyobb energiamennyiséget igényel, mint az ionok rekombinálódása bomlatlan molekulává. A hőszínezet ebben az esetben helyesen adja vissza a változás irányát, mivelhogy a kisebb hőmennyiséget igénylő folyamat következik be.

\* \* \*

Dolgozatom a Kir. József-Műegyetem elektrochemiai laboratóriumában készült, az Országos Magyar Természettudományi Alap támogatásával. Hálás köszönettel tartozom dr. Szarvasy Imre műegyetemi ny. r. tanár úrnak azért a fáradhatatlan érdeklődésért és szíves támogatásért, amellyel munkám elkészültét lehetővé tette.

### Über die Leitfähigkeit des Chlorwasserstoff-Wasserdampfgemisches.

(Mitteilung aus dem Elektrochemischen Laboratorium der k. ung. Technischen Hochschule, Budapest.)

Laut den Theorien von Walden-Hantzsch-Fajans über das Wesen der elektrolytischen Dissoziation scheint, dass beim Chlorwasserstoff die Dissoziation durch den stofflichen Charakter des Lösungsmittels verursacht ist. Daraus könnte man folgern, dass auch Salzsäure-Wasserdampfgemische dissoziiert sind und besser leiten, als ihre Komponenten.

Die zur Messung der Leitfähigkeiten verwendete Einrichtung erlaubte Leitfähigkeiten von der Grössenordnung  $10^{-11} \text{ cm}^{-1} \text{ Ohm}^{-1}$  noch zu messen. Es wurden Chlorwasserstoff, Wasserdampf und das Dampfgemisch der konst. siedenden (20-24°-en) Salzsäurelösung auf Leitfähigkeit geprüft, ausserdem noch die Leitfähigkeiten des  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ -Gases und ihrer Wasserdampfgemische gemessen.

Die Ergebnisse der Messungen zeigen, dass keines der trockenen Gase (Dämpfe) oder der Wasserdampfgemische leitend ist. Sämtliche Leitfähigkeiten sind von derselben Grössenordnung, u. zw. zirka  $10^{-11} \text{ cm}^{-1} \text{ Ohm}^{-1}$ . Demnach können wir behaupten, dass der Wasserdampf die Fähigkeit, Dissoziation hervorzurufen, nicht mehr besitzt.

Im Folgenden wurde versucht zu erklären, wie es möglich ist, dass die dissoziierende Wirkung des Wassers bei der Verdampfung verloren geht. Die zur Beantwortung dieser Frage nötigen Zahlenwerte sind nur bei der Salzsäure bekannt; mithin ist nur dieser Stoff berücksichtigt worden.

Zur Berechnung wurden zwei Möglichkeiten angenommen:

1. Die Salzsäure ist auch im Dampfgemisch dissoziiert,
2. sie ist undissoziiert.

Im ersten Falle wurde zum Aussereinanderrücken der Ionen die beträchtliche Energiemenge von zirka 58,000 Cal. pro Mol benötigt. Diese Arbeit können die Hydratationsprozesse nicht mehr leisten.

Ist aber die Salzsäure im Dampfgemisch undissoziiert, so wird im Momente der Verdampfung infolge der Rekombination der Ionen die Dissoziationsarbeit frei, also muss dem System nur die Lösungswärme (zirka 15,700 Cal.) zugeführt werden, damit die Hydratationsprozesse umgekehrt verlaufen. Die Änderung bei der Verdampfung folgt tatsächlich diesen kleinere Arbeit benötigenden Weg.

Ernst Brummer.



## J<sub>6</sub> molekulák létezéséről a jód széndisulfidos és széntetrachloridos oldataiban.

(A jód addíciósebessége erucasavba.)

Irta: Szelestey Gyula.

(Közlemény a magy. kir. Állatorvosi Főiskola chemiai intézetéből.)

(Vége.)

E számadatokból az az első pillanatra meglepő eredmény bontakozik ki, hogy a reakció alacsonyabb temperatura mellett gyorsabb, mint magasabb hőfokon. Különösen a CCl<sub>4</sub>-os közegben feltűnő a sebesség-növekedés. Érthetővé válik azonban e jelenség, ha meggondoljuk, amit már többször hangsúlyoztunk, hogy az integrálformula alapján számított sebességi koefficiens nem azonos az addíciósebesség valódi koefficiensével, hanem ennek  $s$  a jód asszociációs állandójának szorzata. Az asszociációs állandó pedig nyilván nő a temperatura csökkenésével. Ha tehát az asszociációs állandó a temperatura csökkenésekor nagyobb mértékben nő, mint aminő mértékben a valódi sebességi koefficiens csökken, akkor a szorzatnak nőnie kell a temperatura csökkenésekor, vagyis a sebesség látszólag megnő. Így tehát a valódi addíció-sebesség temperatura-koefficiense a fenti adatokból nem számítható ki. Azonban viszont felhasználhatók ezen adatok arra, hogy általuk a  $3J_2 = J_6$  folyamat reakcióhőjének legalább a nagyságrendjét megállapítsuk. E célból a valódi reakciósebesség hőmérséki koefficiensét kell ismertnek feltételeznünk, illetve erre nézve más reakciók sebességére vonatkozó adatok alapján bizonyos valószínű határokat kell megállapítanunk, miáltal lehetségessé válik a reakcióhő közelítő értékének kiszámítása. E számítás a következőképen vihető keresztül.

A tapasztalás szerint a különböző folyamatok temperatura-koefficiense középértékben 2·5 körül van,<sup>1</sup> tehát a jelen addíció valódi sebességének temperatura-koefficiense bizonyára nem nagyobb 3·0-nál, illetve nem kisebb 2·0-nál. Ha  $k_1$ -el jelöljük a látszólagos sebességet,  $k_1''$ -vel a valódi sebességet és  $C_1$ -el az asszociációs állandót az alacsonyabb (15·0 ill. 13·8 C°) temperatura mellett,  $k_2$ ,  $k_2''$  és  $C_2$ -vel a megfelelő értékeket a magasabb (35·0 C°) temperatura mellett, akkor a  $k_1 = k_1'' \cdot C_1$  és  $k_2 = k_2'' \cdot C_2$  összefüggésekből a  $\frac{k_2''}{k_1''}$  viszony felvételével a  $\frac{C_1}{C_2}$  viszonyt kiszámíthatjuk. Ha a valódi sebesség temperatura-koefficiense 2·0, 2·5 ill. 3·0, akkor a  $\frac{k_2''}{k_1''}$  viszonynak CS<sub>2</sub>-os közegben, ahol a temperatura-intervallum 20·0 C°, 4·0, 6·25 ill. 9·0, CCl<sub>4</sub>-os közegben pedig, ahol a temperatura-intervallum 21·2 C°, 4·349, 6·9815 ill. 10·278 számok felelnek meg. Az ezen számok felhasználásával az analóg kísérletpárokból számított  $\frac{C_1}{C_2}$  viszonyszámokat,

<sup>1</sup> van t'Hoff: Chem. Dynamik, 225. o.



ill. e viszonyyszámok Brigg-féle logaritmusait a következő táblázat tartalmazza:

		CS <sub>2</sub> -os közeg				
		0·03	0·05	0·07	0·10	k. é.
k <sub>1</sub>		26·1	25·4	28·8	31·3	—
k <sub>2</sub>		22·1	25·0	25·6	28·3	—
C <sub>1</sub> log C <sub>2</sub> , ha a hő- mérséki koef- ficiens	2·0	0·67431	0·60895	0·65321	0·64581	0·64557
	2·5	0·86813	0·80277	0·84703	0·83963	0·83939
	3·0	1·02649	0·96113	1·00539	0·99799	0·99775
		CCl <sub>4</sub> -os közeg				
		0·03	0·04	0·05	0·05	k. é.
k <sub>1</sub>		130·0	134·0	145·1	146·2	—
k <sub>2</sub>		88·7	92·6	98·2	98·4	—
C <sub>1</sub> log C <sub>2</sub> , ha a hő- mérséki koef- ficiens	2·0	0·80440	0·79887	0·80794	0·81033	0·80538
	2·5	1·00997	1·00444	1·01351	1·01590	1·01095
	3·0	1·17792	1·17239	1·18146	1·18385	1·17890

Ha azonban az asszociációs egyensúlyi állandók (C<sub>1</sub> és C<sub>2</sub>) viszonyát két különböző T<sub>1</sub> és T<sub>2</sub> temperatura mellett ismerjük, akkor a van t'Hoff-féle egyenletet:

$$\frac{d \ln K}{dt} = \frac{-Q}{RT^2}$$

T<sub>1</sub> és T<sub>2</sub> temperatura-határok között integrálva oly összefüggéshez jutunk, amelyből a reakcióhő egyszerűen kiszámítható. Elvégezve e számításokat, a következő értékeket kapjuk:

A CS<sub>2</sub>-os közegben végzett kísérletekből a reakcióhő értéke, ha a temperatura koeficiens 2·0, 2·5 ill. 3·0, 13100, 17070 illetve 20240 kal., míg a CCl<sub>4</sub>-os közegben végzett kísérletekből az ugyanezen hőmérséki koeficienseknek megfelelő reakcióhő 15350, 19270 ill. 22470 kal.-nak adódik. A legvalószínűbb (2·5) temperatura-koeficiensnek megfelelő reakcióhő tehát a CS<sub>2</sub>-os közegben 17070, a CCl<sub>4</sub>-os közegben 19270 kal. Ezen értékek természetesen egy J<sub>6</sub> molekula képződésére vonatkoznak.

### Összefoglalás.

Értekezésemben a jód és erucasav közötti addíciót tettem chemiai-kinetikai vizsgálat tárgyává.

Megállapítottam, hogy a reakció bimolekuláris egyenlet szerint számított sebességi állandója az erucasav koncentrációjától független, a jód koncentrációjától azonban függ oly módon, hogy a jód koncentrációjának harmadik hatványával arányos.



van t'Hoff és Ostwald módszereinek, valamint az izoláció módszerének felhasználásával meghatároztam a reakció rendszámát és azt találtam, hogy a reakció a maga egészében quadrimolekulárisan, külön a jódra vonatkoztatva pedig trimolekulárisan folyik le.

Minthogy valószínűtlen, hogy a reakció tényleg quadrimolekuláris legyen, feltételeztem, hogy három jód-molekula asszociál egy hat-atomos jód-molekulává, úgy, hogy a reakció voltaképpen az erucasav-molekulák és ezen hat-atomos jód-molekulák között, tehát bimolekulárisan folyik le. Mint-hogy pedig ezen hat-atomos jód-molekulák koncentrációja a jódkoncentráció harmadik hatványával arányos, a jódkoncentráció csökkenésekor a hat-atomos jód-molekulák koncentrációja a harmadik hatvány szerint csökken, amiből következik, hogy a sebességi állandó csökkenésének is a jódkoncentráció harmadik hatványa szerint kell bekövetkeznie.

E feltevés helyességét bebizonyították a reakció hőmérséki koefficiensének meghatározására irányuló vizsgálatok, amelyek szerint a reakció sebessége a temperatura növekedésével csökken, csökkenésével pedig megnövekedik.

Azon feltevés alapján, hogy a hőmérséklet növekedése ezen addíció sebességét is olyan mértékben gyorsítja, mint azt a legtöbb chemiai reakciónál tapasztalhatjuk, vagyis, hogy a hőmérséklet 10 C°-nyi növekedésének a reakciósebesség 2·5-szeres növekedése felel meg, kiszámítottam a jód-molekulák asszociációjának reakcióhőjét. E hőmennyiséget — egy hat-atomos jód-molekulára vonatkoztatva — 17000—19000 kal.-nak találtam.

\* \* \*

Vizsgálataimat a magyar kir. Állatorvosi Főiskola chemiai intézetében végeztem. Kedves kötelességet teljesítek, amidőn e helyen is köszönetet mondok dr. Gróh Gyula főiskolai ny. r. tanár úrnak, aki munkámat meleg érdeklődéssel kísérte és nagybecsű tanácsaival mindenkor készséggel volt segítségemre.

### Über die Existenz sechsatomiger Jodmoleküle in Lösungen des Jods in CS<sub>2</sub> und CCl<sub>4</sub>.

Der eigentliche Gegenstand dieser Arbeit ist die chemisch-kinetische Untersuchung der Addition der Erucasäure mit dem Jod. Die Reaktion ist keine vollständige, die Gleichgewichtskonstante ist in CCl<sub>4</sub> bei 25 C° nach der Gleichung (1) 19·80, (Siehe die Tabelle Seite 15), wo die Anfangs- und Gleichgewichtskonzentrationen angegeben sind. Bei näherer Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit stellte es sich heraus, dass dieselbe der *dritten Potenz* der Konzentration des Jods proportional ist. Infolgedessen setzte ich voraus, dass sich drei Moleküle Jod nach der Gleichung (7) assoziieren und so entwickelte ich die Geschwindigkeitsgleichung (8). Mit Hilfe der, der letzteren entsprechenden Integralform (16) wurde nun die Geschwindigkeitskonstante (k) berechnet. Aus der Tabelle Seite 39, wo *a* und *b* die Anfangskonzentration des Jods, bzw. der Erucasäure bedeuten, ist ersichtlich, dass die Abweichungen nicht grösser sind, als es die Versuchsfehler bedingen. Nach der Differentialgleichung (7) ist die untersuchte Reaktion formell eine quadrimolekulare. Davon überzeugte ich mich auch durch Bestimmung der Ordnungszahl derselben: die auf Jod bezügliche Ordnungszahl wurde nach Ostwald zu 3·04 und nach van't Hoff zu 3·02 gefunden, Gesamtordnungszahlen 4·43 bzw. 4·13.

Ähnliche Geschwindigkeitmessungen habe ich auch in CS<sub>2</sub>, als Medium, durchgeführt. Die Resultate sind in Tabelle Seite 42—43 zusammengestellt.



Zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten habe ich endlich einige Versuche auch bei 35·0 C°, 15·0 C°, bzw. bei 13·8 C° unter Anwendung beider Medien (CCl<sub>4</sub>, CS<sub>2</sub>) vorgenommen. (Siehe die Tabelle Seite 44–45.) Aus diesen Zahlenwerten ist ersichtlich, dass die Geschwindigkeit der Reaktion mit zunehmender Temperatur *abnimmt*. Diese Erscheinung ist erklärlich, wenn wir bedenken, dass die nach Gleichung (16) berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten nicht mit den wahren Geschwindigkeitskoeffizienten identisch sind, sondern Produkte der letzteren mit den Assoziationskonstanten des Jods darstellen. Wenn also die Assoziationskonstante mit steigender Temperatur in grösserem Masse abnimmt, als der wahre Geschwindigkeitskoeffizient wächst, so muss das Produkt mit steigender Temperatur abnehmen, d. h. die Geschwindigkeit nimmt ab.

Angenommen, dass die Geschwindigkeit der Addition bei Erhöhung der Temperatur um 10 C° auf das 2·5-fache steigt, konnte die Reaktionswärme der Reaktion  $3J_2 \rightleftharpoons J_6$  berechnet werden. Resultate 19,270 cal. in CCl<sub>4</sub> und 17,070 cal. in CS<sub>2</sub>, bezogen auf die Bildung eines Moleküls J<sub>6</sub>.

Die Arbeit wird in vollem Umfange in der Zeitschr. f. allg. und anorg. Chemie erscheinen.

J. Szelestey.

## A jód solvatációja aethylalkohollal széndisulfidos közegben.

Irta: *Radványiné Domby Mária.*

(Közlemény a m. kir. Állatorvosi Főiskola vegytani intézetéből.)

(Vége.)

A kereskedésbeli széndisulfidot használat előtt a következőképen tisztítottam meg. Égetett mésszel hosszabb ideig rázogatva, arról ledesztilláltam. Ezután káliumpermanganáttal összerázva állni hagytam, majd erről leöntve fémhigannyal, később merkuriszulfáttal ráztam össze. Végül állás után calciumcloriddarabkákról ledesztilláltam. Az így kapott aetheres szagú, 45·5 forráspontú széndisulfidot fekete papírral bevont üvegen sötét helyen tartottam. Ügyszíntén sötét szobában készítettem az oldatokat is, a bennük bekövetkező kémiai változások megakadályozása céljából. A nagy óvatosság dacára naponta friss oldatokat kellett készíteni, mert már az egynapos oldatnak abszorpciója más volt, mint az új oldaté. E változás különösen az alkoholos oldatoknál következett be. A jódmennyiség csökkenésének ellenőrzése céljából oldatomat 24 órán belül többször Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-oldattal megtitáltam, de csak az egynapos oldatnál tapasztaltam észrevehető eltérést.

Tekintve, hogy oldataimnál egy, illetve két mm réteg-vastagságra volt szükségem, a 2 cm-es abszorpciós csövekbe 18, ill. 19 mm vastagságú planparallel üvegtömböket tettem. Minden egyes mérés után új oldatot öntöttem az abszorpciós csövekbe. Az oldatok beöntését sötét szobában és az illékonyaság folytán bekövetkező koncentráció-változás elkerülése céljából lehető leggyorsabban végeztem. Méréseim 18 C°-nál történtek.

IV. Méréseim sorrendje a következő volt. Először mértem az extinkció koefficienseket tiszta alkoholos, azután tiszta CS<sub>2</sub>-os oldatban és megvizsgáltam, hogy ezen értékek a spektrum mely vonalain legeltérőbbek egymástól. Azon vonalaknál, hol az eltérések legnagyobbaknak bizonyultak, mértem a különböző összetételű oldószerkelegyekkel készített jódoldatok abszorpciós viszonyait oly módon, hogy az alkohol-koncentrációval fokozatosan feljebb mentem addig, míg a mol. extinkció olyan értéket mutatott, amely már elég közel állott a tiszta alkoholos oldatéhoz. Azonkívül mértem



az oldószerkegyes oldatokkal az abszorpcióviszonyokat azon a helyen is ( $481 \mu\mu$ ), ahol a tiszta alkoholos és  $\text{CS}_2$ -os oldatok mol. extinkciója egyenlőnek adódott. Számításaimnál csak olyan eredményeket használtam fel, amelyek ugyanolyan koncentrációra és rétegvastagságra adódtak. Méréseim  $0.005$  molos és  $0.015$  molos jóddoldatokkal történtek.

### 1. Aethylalkoholos oldatok.

#### a) Mérések a Hg spektrum-vonalain.

$\lambda$	d	c	$\alpha_1$	$\alpha_2$	M	k. é.
404.6	0.2	0.005	$72^\circ 33'$	$41^\circ 22'$	558	558
407.8	0.2	0.005	$74^\circ 15'$	$41^\circ 31'$	603	603
436	0.2	0.005	$78^\circ 49'$	$28^\circ 15'$	973	973
546	0.2	0.005	$61^\circ 40'$	$55^\circ 39'$	102	—
546	0.2	0.005	$61^\circ 23'$	$55^\circ 9'$	105	103
546	0.1	0.015	$54^\circ 36'$	$44^\circ 14'$	106	106
576	0.2	0.005	$60^\circ 28'$	$57^\circ 51'$	45	45

Kísérleti adataim közlésénél használt jelölések értelme a következő:

$\lambda$  = hullámhosszúság  $\mu\mu$ -okban

d = folyadék rétegvastagsága cm-ekben

c = az oldat jódkoncentrációja mol/literben

$\alpha_1$  = az elfordulás szöge, mikor az oldószer jobb oldalon van

$\alpha_2$  = az elfordulás szöge, mikor az oldat jobb oldalon van

M = a mol. ext. koefficiens.

#### b) Mérések a He spektrum-vonalain.

$\lambda$	d	c	$\alpha_1$	$\alpha_2$	M	k. é.
447	0.2	0.005	$78^\circ 16'$	$25^\circ 49'$	998	—
447	0.2	0.005	$74^\circ 31'$	$20^\circ 14'$	991	995
447	0.1	0.015	$81^\circ 48'$	$15^\circ 43'$	930	930
471.3	0.2	0.005	$78^\circ 48'$	$33^\circ 41'$	773	773
492	0.2	0.005	$70^\circ 39'$	$41^\circ 45'$	503	503
501	0.2	0.005	$69^\circ 0'$	$50^\circ 58'$	325	325

#### c) Mérések fehér fénnnyel.

$\lambda$	d	c	$\alpha_1$	$\alpha_2$	M	k. é.
436	0.2	0.005	$73^\circ 13'$	$18^\circ 21'$	999	999
441	0.2	0.005	$73^\circ 44'$	$17^\circ 10'$	1045	1045
460	0.2	0.005	$66^\circ 49'$	$15^\circ 53'$	914	914
481	0.2	0.005	$71^\circ 15'$	$18^\circ 46'$	680	680
510	0.2	0.005	$69^\circ 0'$	$50^\circ 58'$	325	325
515	0.2	0.005	$43^\circ 21'$	$28^\circ 19'$	254	254
520	0.2	0.005	$49^\circ 37'$	$43^\circ 35'$	248	—
520	0.2	0.005	$49^\circ 44'$	$43^\circ 2'$	252	250
520	0.1	0.015	$54^\circ 52'$	$32^\circ 40'$	235	235



## 2. Széndisulfidos oldatok.

### a) Mérések a Hg spektrum-vonalain.

$\lambda$	d	c	$\alpha_1$	$\alpha_2$	M	k. é.
404	0.2	0.005	52° 46'	48° 5'	72	72
407.8	0.2	0.005	53° 2'	48° 46'	66	66
436	0.2	0.005	51° 58'	46° 5'	90	—
436	0.2	0.005	61° 55'	57° 12'	82	86
546	0.2	0.005	78° 1'	30° 58'	895	—
546	0.2	0.005	67° 19'	28° 21'	916	—
546	0.2	0.005	76° 28'	28° 23'	896	902
546	0.1	0.015	82° 33'	19° 41'	887	887
576	0.2	0.005	58° 44'	32° 35'	411	411

### b) Mérések a He vonalain.

$\lambda$	d	c	$\alpha_1$	$\alpha_2$	M	k. é.
447	0.2	0.005	72° 25'	64° 20'	180	—
447	0.2	0.005	56° 14'	45° 21'	169	175
447	0.1	0.015	58° 58'	42° 35'	171	171
471	0.2	0.005	67° 35'	38° 38'	481	481
492	0.2	0.005	75° 9'	27° 26'	861	—
492	0.2	0.005	74° 49'	27° 43'	831	846
501	0.2	0.005	78° 16'	21° 51'	1079	—
501	0.2	0.005	80° 2'	27° 55'	1031	1055
587	0.2	0.005	65° 33'	45° 56'	328	—
587	0.2	0.005	62° 24'	44° 46'	285	306
667.8	0.2	0.005	57° 41'	52° 53'	78	78
677	0.2	0.005	45° 40'	41° 43'	6	60

### c) Mérések fehér fénnyel.

$\lambda$	d	c	$\alpha_1$	$\alpha_2$	M	k. é.
481	0.1	0.015	72° 48'	16° 2'	700	700
501	0.2	0.005	65° 59'	10° 23'	1088	1088
510	0.2	0.005	77° 6'	18° 5'	1126	1126
515	0.2	0.005	77° 14'	17° 59'	1133	—
515	0.2	0.005	67° 51'	10° 23'	1127	1130
520	0.2	0.005	77° 48'	17° 13'	1173	—
520	0.2	0.005	75° 27'	14° 38'	1168	1170
520	0.1	0.015	81° 45'	6° 56'	1169	1169
525	0.2	0.005	77° 34'	17° 33'	1157	1157
530	0.2	0.005	77° 20'	17° 52'	1140	1140
620	0.2	0.005	48° 48'	40° 41'	123	123
640	0.2	0.005	47° 59'	41° 9'	91	91

## 3. Oldószerkegyes oldatok.

A keverékoldatokkal való méréseknél, mint már említettem, az alkohol koncentrációját fokozatosan addig növeltem, míg az extinkciókoefficiens értéke megközelítette a tiszta alkoholos oldatét. Tekintve, hogy a tiszta CS<sub>2</sub>-os és tiszta alkoholos oldatok abszorpciója legeltérőbbnek a He 447  $\mu\mu$ -os, a Hg 546  $\mu\mu$ -os és az 520  $\mu\mu$ -os vonalaknál mutatkozott s így az egyensúlyi állandó számítására ezek a helyek látszottak a legalkalmasabbaknak, méréseimet ezen vonalaknál végeztem. Célnak megfelelni látszott a Hg 436  $\mu\mu$ -os vonala is, azonban az itt történő méréseknél nem tudtam állandó eredményeket kapni. Az oldat abszorpciója e vonalnál az idővel rohamosan



nőtt, annyira, hogy ez a mérés ideje alatt is jelentékeny változást tett ki. A már említett üveglemez, illetve ammoniumrhodanidos-chininszulfátoldat közbeiktatása sem sokat változtatott a dolgon, úgy hogy az e helyen való mérésekről le kellett mondanom. Érdekesnek ígérkezett az abszorpció-viszonyok vizsgálata azon a helyen (481  $\mu$ ), ahol a tiszta alkoholos, ill. CS<sub>2</sub>-os oldatok extinkció koefficiense egyenlőnek mutatkozott. Itt azt lehetett várnom, hogy bármilyen összetételű keverékek esetén ugyanazt, és pedig a tiszta oldószerekénél kapott értékeket nyerem.

Méréseim ismertetésénél használt jelöléseknél  $c_1$  jelenti az alkohol koncentrációját mol/literben, a többi jel értelme az előbbiekkal azonos.

**J<sub>2</sub>-ra 0.005 molos, alkoholos-CS<sub>2</sub>-os oldatok.  $d = 0.2$  cm.**

a) Mérés a 481  $\mu$ -os vonalon.

$c_1$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	M
0.2	71° 58'	27° 41'	777
0.5	72° 24'	27° 38'	782
1	68° 55'	23° 41'	780
1.5	70° 55'	24° 32'	801
3	71° 23'	25° 29'	794
4	70° 19'	23° 12'	814
5	70° 6'	23° 27'	804
6	68° 48'	21° 25'	817
8	71° 23'	25° 29'	794

b) Mérés a He 447  $\mu$ -os vonalon.

$c_1$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	M
0.2	67° 24'	51° 15'	285
0.5	63° 29'	37° 16'	420
1	66° 20'	32° 27'	555
1.5	68° 56'	31° 25'	628
2	71° 23'	31° 0'	696
2	70° 19'	29° 15'	697
3	76° 4'	27° 29'	k. é. 697
3	72° 35'	23° 56'	889
			856
4	74° 49'	23° 1'	k. é. 872
5	74° 46'	22° 22'	938
6	75° 7'	21° 38'	950
			977

c) Mérés a Hg 546  $\mu$ -os vonalon.

$c_1$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	M
0.2	76° 48'	32° 24'	829
0.5	75° 24'	35° 33'	730
1	70° 54'	35° 5'	617
1.5	67° 46'	34° 44'	547
2	77° 9'	14° 42'	489
2	70° 57'	44° 6'	475
			k. é. 482
3	77° 31'	23° 22'	404
3	67° 43'	44° 5'	401
			k. é. 403
4	70° 27'	51° 59'	343
5	68° 22'	51° 6'	308
6	69° 18'	54° 37'	274
8	63° 9'	50° 12'	216

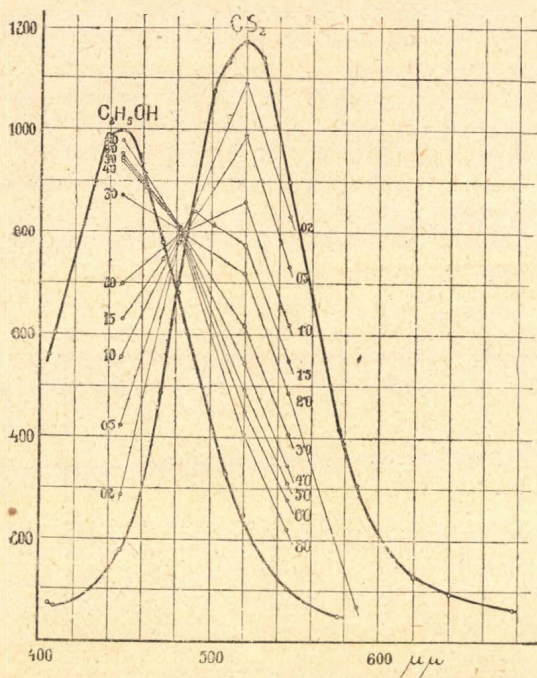
d) Mérés az 520  $\mu$ -os vonalon.

$c_1$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	M
0.2	77° 1'	19° 30'	1088
0.5	74° 57'	20° 59'	987
1	69° 54'	20° 45'	858
1.5	68° 26'	23° 3'	774
2	66° 15'	23° 32'	717
3	64° 5'	26° 36'	614
4	63° 8'	29° 34'	541
5	62° 15'	31° 40'	489
6	57° 47'	29° 30'	448
8	61° 12'	35° 43'	403

e) Mérések különböző hullámhosszakon.

$\lambda$	$c_1$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	M
471	1.5	71° 12'	27° 49'	745
490	1.5	71° 45'	23° 48'	837
502	1.5	70° 3'	23° 8'	809
587	2	60° 19'	50° 9'	165





Az ábrán a  $C_2H_5OH$ -val és  $CS_2$ -vel jelzett görbék a tiszta alkoholos, illetve tiszta széndiszulfidos jóddoldatok  $0.2$  cm rétegvastagságnál és  $0.005$  mol/liter jódkoncentrációnál nyert mol. extinkció koefficienseinek értéke tüntetik fel, a spektrum látható területén. Mint a görbékéből is kitűnik, az alkoholos oldatoknál az abszorpció maximuma  $447 \mu\mu$ -nál, a  $CS_2$ -os oldatoknál pedig  $520 \mu\mu$ -nál van.

Az oldószerkegyes oldatoknál kapott eredményeket a megtört görbék tüntetik fel. Itt, mint az ábrán látható, a görbék alakja a szerint módosult, hogy milyen volt az oldatok alkoholkoncentrációja. A  $0.2$  mol/liter alkohol koncentráció esetén a görbe még a tiszta  $CS_2$ -os oldat görbéjével mutat hasonlatosságot. Az alkoholra  $8$  mol/literes keverékoldat görbéje már nagyon megközelíti a tiszta alkoholos oldat görbéjét, amiből következtethetjük, hogy itt az asszociáció foka megközelíti a tiszta alkoholos oldatban való asszociációt.

$J_2$ -ra  $0.015$  molos alkoholos- $CS_2$ -os oldatok  $d = 0.1$  cm.

a) Mérés a  $481 \mu\mu$ -os vonalon.

$c_1$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	M
0.5	$75^\circ 3'$	$14^\circ 50'$	772
2	$76^\circ 18'$	$14^\circ 9'$	807
4	$74^\circ 45'$	$13^\circ 16'$	795
6	$75^\circ 43'$	$13^\circ 50'$	802

b) Mérés a He  $447 \mu\mu$ -os vonalon.

$c_1$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	M
0.5	$66^\circ 34'$	$34^\circ 49'$	367
2	$74^\circ 2'$	$19^\circ 29'$	663
4	$77^\circ 50'$	$14^\circ 56'$	829

c) Mérés a Hg  $546 \mu\mu$ -os vonalon.

$c_1$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	M
0.5	$79^\circ 27'$	$23^\circ 31'$	727
2	$74^\circ 6'$	$33^\circ 4'$	488
4	$71^\circ 29'$	$41^\circ 36'$	351
6	$69^\circ 53'$	$46^\circ 5'$	280

d) Mérés az  $520 \mu\mu$ -os vonalon.

$c_1$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	M
0.5	$78^\circ 30'$	$9^\circ 15'$	986
2	$73^\circ 58'$	$16^\circ 21'$	710
4	$67^\circ 1'$	$19^\circ 31'$	547
6	$59^\circ 17'$	$20^\circ 5'$	442

A  $481 \mu\mu$ -os vonalnál, hol mindkét tiszta oldószeres oldat egyforma extinkciót mutat, a keverékek is egymáshoz jól megegyező értékeket adtak, de ez az érték várakozásom ellenére nem egyezett a tiszta oldószerekkel kapottal. (Míg ott  $700$ , itt  $800$  körüli érték volt.)



### V. A szolvatáció egyensúlyi állandója.

Az  $nL + J_2 \rightleftharpoons L_n J_2$  egyenletből következik, hogy

$$\frac{[J_2][a|k]^n}{[J_2 a|k_n]} = K \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot 1)$$

hol  $[J_2]$  a szabad, nem szolvatált jód koncentrációja  $[J_2 + k_n]$  a szolvátum koncentrációja,  $[alk]$  a fennmaradt, vagyis szabad alkohol koncentrációja. Ha ezenfelül — mint már tettük — az összes (vagyis szolvát alakban és szabadon levő) alkoholkoncentrációt  $c_1$ -el, az összes (vagyis szolvát alakban és szabadon levő) jódkoncentrációt  $c_2$ -vel jelöljük, akkor

$$[a \mid k] = c_1 - n \quad [ ]_2, a \mid k_n ]$$

s így

$$K = \frac{[J_2][c_1 - n[J_2 a | k_n]]^n}{[J_2 a | k_n]} \quad . \quad . \quad . \quad 2)$$

a  $[J_2]$  és a  $[J_2 a | k_n]$  értéke az extinkció koefficienséből a következőképpen adódik

[illegible]

hol  $\delta$  jelenti az alkohollal szolvát alakban egyesülő jódnak asszociációfokát, tehát ez mindig 1-nél kisebb szám,

$M_1$  a molekuláris extinkció koefficiens tiszta  $CS_2$ -ben

$M_0$  a molekuláris extinkció koefficiens tiszta alkoholban

M a molekuláris extinkció koefficiens a keverékben

$$3)\text{-b6l} \quad \delta = \frac{M - M_1}{M_2 - M_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 4)$$

$\delta$ -t ismerve a lekötött jód, azaz a szolvátum koncentrációja  $[J_2 \cdot 1 k_n]$  és a szabad jód koncentrációja  $[J_2]$  egyszerűen adódik ugyanis

$$\delta c = [J_2 a | k_n] \text{ és } c(1 - \delta) = [J_2]$$

Az egyensúlyi állandókat  $n=1$ ,  $n=2$ ,  $n=3$  esetre a He 447  $\mu\text{u}$ -os, a Hg 546  $\mu\text{u}$ -os vonalán és az 520  $\mu\text{u}$ -os vonalon kapott extinkció koefficiensekből számítottam.

a) Egyensúlyi állandók a He 447  $\mu\text{u}$ -os vonalánál kapott értékekből számítva.

$$c = 0.005$$
$$M_1 = 175$$
 $M_2 = 995$ 

$c_1$	M	$\delta$	$K_n = 1$	$K_n = 2$	$K_n = 3$
0.2	285	0.134	1.290	0.2581	0.051
0.5	420	0.299	1.178	0.5867	0.293
1	555	0.463	1.157	1.157	1.157
1.5	628	0.552	1.215	2.730	4.102
2	697	0.637	1.141	2.284	4.546
3	872	0.850	0.612	1.598	4.765
4	938	0.930	0.298	1.1955	4.782
5	950	0.945	0.292	1.452	7.257



$c = 0.015 \quad M_1 = 171 \quad M_2 = 930$ 

$c_1$	M	$\delta$	$K_{n=1}$
0.5	367	0.258	1.436
2	663	0.648	1.085
4	829	0.867	0.613

**b) Egyensúlyi állandók a  $\lambda = 520 \mu\mu$ -os vonalnál.**
 $c = 0.005 \quad M_1 = 1170 \quad M_2 = 250$ 

$c_1$	M	$\delta$	$K_{n=1}$	$K_{n=2}$	$K_{n=3}$
0.2	10.8	0.089	2.043	0.405	0.081
0.5	987	0.199	2.013	1.006	0.503
1	858	0.339	1.948	1.948	1.948
1.5	774	0.430	1.984	2.977	4.466
2	717	0.492	2.006	4.123	9.619
3	614	0.604	1.964	5.892	17.67
4	541	0.684	1.874	7.402	29.62
5	489	0.740	1.754	8.774	43.87
6	448	0.785	1.645	9.872	59.237
8	403	0.834	1.595	12.766	102.1

 $c = 0.015 \quad M_1 = 1169 \quad M_2 = 235$ 

$c_1$	M	$\delta$	$K_{n=1}$
0.5	986	0.196	2.145
2	710	0.491	2.069
4	547	0.666	2.006
6	442	0.778	1.708

**c) Egyensúlyi állandók a Hg 546  $\mu\mu$ -os vonalánál.**
 $c = 0.005 \quad M_1 = 902 \quad M_2 = 103$ 

$c_1$	M	$\delta$	$K_{n=1}$	$K_{n=2}$	$K_{n=3}$
0.2	830	0.091	1.969	0.397	0.079
0.5	730	0.215	1.822	0.911	0.571
1	617	0.357	1.804	1.804	1.804
1.5	547	0.445	1.874	2.811	4.217
2	482	0.526	1.804	3.609	7.22
3	403	0.625	1.803	5.411	16.23
4	343	0.700	1.717	6.869	27.48
5	308	0.743	1.725	8.628	43.15
6	274	0.786	1.633	9.803	58.81
8	216	0.859	1.318	10.54	84.35

 $c = 0.015 \quad M_1 = 887 \quad M_2 = 106$ 

$c_1$	M	$\delta$	$K_{n=1}$
0.5	727	0.205	1.945
2	488	0.511	1.914
4	351	0.686	1.828
6	280	0.777	1.179



Az egyensúlyi állandók  $n=1$  esetre számítva az 520  $\mu$ -os és az 546  $\mu$ -os vonalaknál a kísérleti hibák határain belül egymásközött meglehetősen egyező értékeket adnak (1·8—2·0) egészen addig, míg  $\delta$  értéke 0·7-nél kisebb. Ezentúl  $\delta$  növekedésével a konstans értéke csökken, ami magyarázatát leli abban, hogy az itt szereplő nagy alkoholkoncentrációnál a tömeghatás törvénye nem alkalmazható. A 447  $\mu$ -os vonalnál számított egyensúlyi állandók értékei (1·2) nem egyeznek a fent említettekkel, de a  $\delta=0\cdot7$  értékig itt is egymással megegyező értékeket kaptam. Ezután, mint az előbb említett két esetben, a csökkenő tendencia itt is észlelhető, azzal a különbséggel, hogy itt a csökkenés ugrásszerű.

A jódkoncentráció változtatása, mint kitűnik, más extinkció koefficienset, de ugyanolyan konstansokat eredményez. Így a 0·015 mol/liter koncentrációjú jóddal az extinkció-koefficiens értéke oly módon változott, hogy a belőlük számított állandók értéke a 0·005 mol/liter koncentrációjú oldatoknál kapott értékekkel megegyező maradt.

Hogy mennyire indokolt volt egyensúlyi állandókat a spektrum különböző területén számítani, nyilvánvalóvá lett abból a körülményből, hogy a szolvatációs állandókra más érték adódott a spektrum kék területén, mint a zöldön. Az előbbi közelebb áll a Hildebrand és Glascock által (szintén a spektrum kék területén) számított értékhez (0·813), de nem egyezik vele.

Az egyensúlyi állandók  $n=1$  esetben annyira mégis egyeznek egymás között, hogy jogosnak látszik annak a feltevése, hogy *szolvátum keletkezésénél egy molekula jód egy molekula alkohollal reagál*. A fent említett eltérésekből azonban azt kell következtetnünk, hogy e folyamat mellett még valamely mellékfolyamat is játszik közre, ami az eltéréseket okozza. Erre mutat egymagában az a körülmény is, hogy a keverékoldatok görbéi nem ugyanott találkoznak, ahol a tiszta oldószerre vonatkozó görbék, ami más szavakkal annyit jelent, hogy a keverési szabály, mely a 3) alatti egyenletben jut kifejezésre, nem érvényes szabatosan.

Zavaró körülmény lehet az, hogy az alkoholmolekulák egymásközött asszociálódhatnak kettős molekulákká s vagy csak a kettős molekulák reagálnak a jóddal, vagy pedig úgy az egyes, mint a kettős alkoholmolekulák. Az alkoholmolekulák asszociációjára mint zavaró körülményre apriori gondoltunk. Felhívta erre figyelmünket Bugarszky<sup>1</sup> egy értekezése, aki  $\text{CS}_2$ -os közegben az aethylalkohol és bróm egymásra hatásának sebességét vizsgálva, ilyen oldatban az alkohol nagyfokú asszociációjára következtetett és az asszociációs állandót meg is határozta. Ezzel az állandóval (noha ez 25  $^{\circ}\text{C}$ -ra vonatkozik) különböző koncentrációknál számításokat végeztem, feltételezve, hogy a jóddal a kettős molekulák lépnek reakcióba. Az így nyert szolvatációs konstansok a növekvő alkoholkoncentrációval nagyon nagy eltérést mutattak.

Felvetődhetett volna az a lehetőség, hogy saját méréseimből következtessék vissza az alkohol asszociációs állandójára. Ilyen számításokba bocsátkozni azonban problematikus értékű lett volna, miután az extinkció-koefficiens-mérések elkerülhetetlen hibái miatt a közölt egyensúlyi állandókat csupán  $\pm 4-5\%$ -ra tekintem megbízhatóknak s így ezek ilyenléle számolás alapjául csak tömönyebb (3—8 molos) oldatoknál szolgálhattak volna, hol

<sup>1</sup> Magyar Chemiai Folyóirat 12. évf. 129. (1906).



is viszont a tömeghatás törvényének érvényességére nem okvetlenül számíthatunk.

Az eltérések oka esetleg az lehet, hogy — mint Szelestey<sup>1</sup> kimutatta — a CS<sub>2</sub>-os oldatokban J<sub>6</sub> molekulák létezését is jogosan fel lehet tételeznünk. Eltéréseim magyarázatára, illetve fordítva, Szelestey feltevésének megvizsgálására saját méréseimből szintén nem végezhettem számításokat, a fenti aránylag jelentékeny hibahatárok miatt.

\* \* \*

Dolgozatom az 1924/25. év folyamán készült a m. kir. Állatorvosi Főiskola vegytani intézetében dr. Gróh Gyula főiskolai nyilvános rendes tanár úrnak, az intézet vezetőjének kezdeményezésére, kinek jóindulatú érdeklődéséért és nagybecsű tanácsaiért e helyen is őszinte köszönetemet fejezem ki.

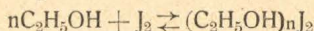
<sup>1</sup> Magyar Chemiai Folyóirat 1927.

### Über die Solvation des Jods mit Aethylalkohol im CS<sub>2</sub> als Medium.

Vor allem wurden die molekularen Extinktionskoeffizienten des in reinem C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH und reinem CS<sub>2</sub> gelösten Jods spektralphotometrisch mit dem König-Martens-Grünbaum'schen Instrument bestimmt. Die Resultate dieser Messungen sind in den ersten sechs Tabellen zusammengefasst, wo  $\lambda$  die Wellenlänge in  $\mu$ ,  $d$  die Schichtdicke in cm,  $c$  die Konzentration des gelösten Jods in Mol/Lit,  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  die abgelesenen Winkel und  $M$  die molekularen Extinktionskoeffizienten bedeutet. Die betreffenden Extinktionskurven siehe in der Figur (dickere Kurven).

Der weitere Gang der Untersuchung bestand darin, dass ich dem „inaktiven“ Lösungsmittel (CS<sub>2</sub>) in bekannter Menge C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH beigemischt habe und nachdem ich in diesen Mischungen Jod gelöst hatte, die molekularen Extinktionskoeffizienten bei gleichfalls verschiedenen Wellenlängen bestimmte. Siehe die weiteren 5 Tabellen, wo  $c_1$  die Konzentration des Aethylalkohols bedeutet (Mol/Lit), ferner die dünneren Linien der Figur, wobei die Alkoholkonzentrationen angegeben sind. Die Gesamtkonzentration des Jods war immer 0.005 Mol/Lit, in den folgenden vier Tabellen aber 0.015 Mol/Lit.

Aus den Angaben, welche sich auf die Wellenlängen 447, 520 und 546  $\mu$  beziehen, habe ich die Gleichgewichtskonstanten (K) der Reaktion



nach der Gleichung (1) für den Fall berechnet, wenn  $n=1$ ,  $n=2$  oder  $n=3$  ist. Die Resultate dieser Rechnungen sehen wir in den letzten 6 Tabellen, wo  $\delta$  den Bruchteil des Jods bedeutet, welcher mit den Molekülen des Alkohols reagiert hat. Wie ersichtlich, sind die  $K_{n=1}$  Werte bei mässigen Alkoholkonzentrationen ziemlich konstant, die übrigen aber sich stark mit der Alkoholkonzentration ändern. Die Abweichungen, welche sich zwischen den bei verschiedenen Wellenlängen bestimmten  $K_{n=1}$  Werten zeigen, stehen offenbahr mit der Erfahrung zusammen, dass die Schnittpunkte der Kurven nicht auf die gleiche Stelle fallen und demzufolge die Gültigkeit der Gleichung (3) nur annähernd sein kann. ( $M_1$  bedeutet die im reinen CS<sub>2</sub>,  $M_2$  die im reinem C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH und  $M$  die im Lösungsmittelgemisch ermittelte molekulare Extinktionskoeffizienten.)

Trotz dieser Schwierigkeiten kann man feststellen, dass bei der Solvation 1 Molekül des Jods mit einem Moleküle des Aethylalkohols reagiert.

Die Arbeit wird auch in der Zeitschr. f. allg. u. anorg. Chem. referiert.

Fran Radványi M. Dombly.



## Kivonat a szakosztályok ügyrendjéből.

### II. A szakosztályok tagjai.

7. A szakosztályoknak vannak:

- a) rendes,
- b) rendkívüli és
- c) vendégtagjai.

8. Valamely szakosztálynak *rendes* tagja a Természettud. Társulat minden fővárosi és vidéki tagja lehet, aki *ebbéli óhaját* a szakosztály *elnökénél* vagy *jegyzőjénél* bejelenti.

9. Valamely szakosztály *rendkívüli* tagjai lehetnek:

- a) Más szakosztály tagjai,
- b) Az osztályülések iránt érdeklődő nem társulati tagok, akik a szaküléseken való részvételüket két rendes tag útján

a szakosztály elnökénél vagy jegyzőjénél minden év elején bejelentik.

10. Egy szakosztályi ülés vendége lehet minden érdeklődő, kit valamely rendes tag arra az ülésre bevezet.

11. A rendes tagok jogai

- a) Az osztályüléseken jelen lehetnek,
- b) Az aktív és passzív választási jog,
- c) Előadásokat tarthatnak,
- d) Az előadásokhoz hozzászólhatnak,
- e) A szakosztály céljaira vezető indítványokat tehetnek.

12. A rendkívüli és vendégtagok jogai a megelőző 11 §. b) és e) pontja alatt említett jog kivételével ugyanazok.

## Kivonat a kémiai szakosztály ügyrendjéből.

### Az előadások rendje.

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizennégy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

18. Vidéki tagok, akik dolgozataikat felolvastatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki e dolgot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendes tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás rend-

szerint fél óránál tovább nem tarthat. Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

20. Minden előadó köteles előadásának tömött rövideggel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén, vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék.



A Kir. M. Természettudományi Társulat kiadásában  
megjelent:

# **A MINŐSÉGI CHEMIAI ANALIZIS MÓDSZEREI**

Irta:

**DR. SCHEITZ PÁL †**

műegyetemi adjunktus.

Átdolgozta és a II. kiadást sajtó alá rendezte

**DR. PLANK JENŐ**

műegyetemi magántanár.

**Kedvezményes ára a Társulat tagjai részére 6 pengő,  
bolti ára 10 pengő.**

---

---

A Kir. M. Természettudományi Társulat kiadásában  
megjelent:

**DR. VUK MIHÁLY**

# **AZ ÉLELMISZEREK CHEMIAI TECHNOLÓGIÁJA**

**Kedvezményes ára a Társulat tagjai részére 8 pengő,  
bolti ára 12 pengő.**



*Bibl. Kipont*

# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN  
THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

ILOSVAY LAJOS

BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV  
SZARVASY IMRE

BUGARSZKY ISTVÁN  
VARGA JÓZSEF  
'SIGMOND ELEK

KARLOVSZKY GEYZA  
ZEMPLÉN GÉZA

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1927. MÁJUS

XXXIII. ÉVFOLYAM. 5. FÜZET

BUDAPEST

KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1927.



## TARTALOM.

---

	Oldal
<i>Schönwald Éva</i> : Nemelektrolitek hatása a hydrogen- és chlór-ion aktivitására	65
<i>Dr. Klein Pál</i> : Elektromos eljárás gummiárúknak kaucsuktejből való elő- állítására --- --- --- --- --- --- --- --- --- ---	74
—     Elektrisches Verfahren zur Herstellung von Gummiwaren aus Kautschukmilch... --- --- --- --- --- --- --- --- --- ---	78
Könyvismertetés --- --- --- --- --- --- --- --- --- ---	80

---

### Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépeltessék le, lehetőleg a félviv egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefelenyomatokat haladéktalanul javítsák ki, de átszővegezés nélkül.

Minden kézirathoz mellékelendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegen nyelvű kivonat.

A szerzők díjtalanul 25 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal, vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefelenyomatok: dr. P l a n k J e n ő műegyetemi m. tanár címére (Budapest, I., Budafoki-út 8. sz., II. em.) küldendők.

---



## Nemelektrolitek hatása a hydrogen- és chlór-ion aktivitására.

*Schönwald Évá-tól.*

Bjerrum<sup>1</sup> felfogása szerint az elektródpotenciált a nemhydratált ionok aktivitása szabja meg. Elektromotoros erő mérése útján, e szerint, a Nernst-féle formula segítségével közvetlenül a nemhydratált ionok aktivitásának viszonya állapítható meg.

Az alábbiakban aktivitás alatt mi is a nemhydratált ionok aktivitását fogjuk érteni.

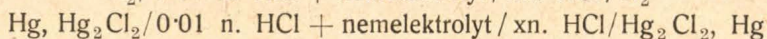
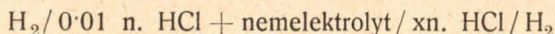
Elektrolýt oldatban nemelektrolýtot oldva az ionok aktivitása megváltozik. Nemelektrolýtoknak egyes ionokra gyakorolt hatásával többen foglalkoztak.

G. Poma<sup>2</sup> szerint aethylalkohol a cupri-ion aktivitását növeli. Corran és Lewis<sup>3</sup> meghatározták a chlór- ill. hydrogen-ion aktivitását különböző mennyiségű nádcukrot tartalmazó 0.1 n. és 0.5 n. KCl- ill. HCl-oldatokban. Az ionaktivitás nádcukor hatására nő, ami, szerintük, az összes víz koncentrációja csökkenésének eredménye. Lewis, Dorris, Merri-man és Moran<sup>4</sup> meghatározták a hydrogen-ion aktivitását különböző mennyiségű nádcukrot tartalmazó n. ecetsavoldatban. Corran<sup>5</sup> meghatározta a barium-ion aktivitását 40—60% nádcukrot tartalmazó 0.1 n. BaCl<sub>2</sub>-oldatban. Ezek a kísérletek is azt mutatják, hogy a nádcukor az ionaktivitást növeli.

Walter Lucasse<sup>6</sup> méréseket végzett 1, ill. 5 molpercent glycerint, továbbá 50 molpercent aethylalkoholt tartalmazó HCl-oldatokban. Ezen mérésekből is az kitűnik, hogy a nemelektrolýtok az ionaktivitást növelik.

A felsorolt dolgozatokból tűnik ki, hogy a nemelektrolýtok közül csak a nádcukor, aethylalkohol és glycerin hatása képezte vizsgálat tárgyát.

Andauer M.<sup>7</sup> tanulmányozta különböző nemelektrolýtoknak a hydrogen- és chlór-ion aktivitására gyakorolt hatását. Mért a következő elemek e. m. erejét:



<sup>1</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 109. 275. (1920.) L. továbbá Zeitschr. f. phys. Chem. 104. 409. 1923.)

<sup>2</sup> Poma u. Patroni, Zeitschr. f. phys. Chem. 87. 196. (1914.)

<sup>3</sup> Journ. Am. Chem. Soc. 44. 1673. (1922.)

<sup>4</sup> Chem. Zentralbl. I. 1139. (1924.)

<sup>5</sup> Journ. Am. Chem. Soc. 44. 1627. (1923.)

<sup>6</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 121. 254. (1926.)

<sup>7</sup> Dissertatio, Budapest, 1925.



A két különböző oldat közt az összeköttetést egy szűrőpapírral eldugaszolt hajlított üvegcső hozta létre. Mérései egy részének szűrőpapírdugasz alkalmazása nélkül való megismétlésekor kitűnt, hogy az oldatok határfelületén elhelyezett szűrőpapírdugasz az e. m. erő értékében eltérést okoz,<sup>1</sup> mely a mérési eredményekből vont következtetéseket bizonytalanokká teszi. Ezért saját vizsgálataimban azokra a nemelektrolytokra is tekintettel voltam, melyeket már Andauer M. alkalmazott és a szűrőpapírdugaszok alkalmazását mellőztem.

Ezen dolgozatban céлом volt különböző nemelektrolytoknak a hydrogen- és chlór-ion aktivitására gyakorolt hatását tanulmányozni. Kísérleteket végeztem egy- és többértékű alkoholokkal, cukrokkal, aldehiddel és ketonnal. Ezenkívül gyöngé organikus savakkal és bázisokkal.

A kísérletek a következő módon történtek: meghatároztam a  $H_2/xn$ ,  $HCl/AgCl$ ,  $Ag$  elemek e. m. erejét,  $x$ -et 0.005-től 1-ig változtatva. Az így nyert értékeket grafikusan ábrázoltam, ordinátának az e. m. erőt, abszcissának a koncentráció logaritmusát véve. Azután megmértem a  $H_2/0.1n$   $HCl +$  nemelektrolyt/ $AgCl$ ,  $Ag$  elem e. m. erejét,  $E$ -t és a grafikon segítségével megállapítottam, hogy ugyanekkora e. m. erőt milyen  $x$  normál koncentrációjú tiszta sósavoldatot alkalmazva kapnék. Előállítottam a  $H_2/xn$   $HCl/AgCl$ ,  $Ag$  elemet, melynek e. m. ereje  $E' = E$ . A sósav aktivitása, mely a hydrogen- és chlór-ion aktivitás geometriai középértékének tekinthető, az  $x$  normál sósav és a 0.1  $n$ . sósav  $+$  nemelektrolyt oldatban ugyanaz:

$$A_H \cdot A_{Cl} = A'_H A'_{Cl}$$

Ha a nemelektrolyt a hydrogen- és chlór-ion aktivitását egyforma mértékben befolyásolja, akkor egyúttal

$$A_H = A'_H \text{ és } A_{Cl} = A'_{Cl}$$

és a két oldatból két  $Ag$ ,  $AgCl$ , illetve két  $H_2$  elektróddal képezett koncentrációs elemek e. m. ereje nulla.

Ha a nemelektrolyt az ionaktivitásokat különböző mértékben befolyásolja, akkor a koncentrációs elemek e. m. ereje nullánál nagyobb, ill. kisebb, aszerint, amint a nemelektrolyt tartalmú oldat megfelelő ionaktivitása az  $xn$ . sósav megfelelő ionaktivitásánál nagyobb ill. kisebb. A koncentrációs elemeknél a két oldat közé a diffúziós potenciál kiküszöbölésére telített  $KCl$ -oldatot iktattam.

Egyes nemelektrolytok oldataival készült elemek e. m. ereje változott. Ezt arra lehet visszavezetni, hogy ezeket az anyagokat  $H_2$  a platinakorom jelenlétében redukálja. Mindezeknél az anyagoknál  $H_2$ -elektród helyett chinhydron-elektródot alkalmaztam, mely állandó értéket adott.

### A kísérleti berendezés.

A hydrogenelektród. (1. ábra A.) Elektródedényül megfelelően módosított Michaelis-féle<sup>2</sup> úgynevezett U-elektródot használtam: ez lényegében egy meghajlított üvegcső, melynek egyik végébe platinadrótra erősített kormozott platinalemet van forrasztva. A vizsgálandó oldattal színültig telt

<sup>1</sup> L. egyúttal Fricke, Zeitschr. f. Elektrochem. 30. 577. (1924.)

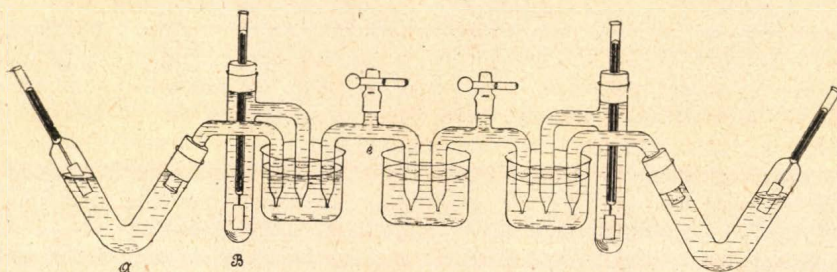
<sup>2</sup> Michaelis: Praktikum der physikalischen Chemie. Berlin, 1922. 164. o.



edénybe megfelelő nagyságú hydrogenbuborékot vittem, azután nyitott szárát egy, furatában 8—10 cm hosszú, mindkét végén kapillárisra kihúzott üvegcsövet hordó kaucsukdugóval zártam el. Az üvegcső szabad végét paraffingömböcskével zártam el. Az elektródedényt megfelelő készülékben forgattam. A paraffingömböcskét időnként leemeltem, ami az üvegcsőben a folyadékfelszín süllyedését idézte elő mindaddig, míg az oldat hydrogennel telítődött. Forgatás közben a vízben oldva levő oxygen a platinakorom hatására a hydrogennel vízzé egyesül. Ezután a kaucsukdugót egy másik, furatában megfelelően megörbített üvegcsövet hordó kaucsukdugóval helyettesítettem, melynek üvegcsővét előzőleg az elektródedényben levővel azonos oldattal töltöttem meg. Mindezen műveleteknél ügyeltem, hogy sem az elektródedénybe, sem az oldalcsőbe levegőbuborék ne kerüljön.

Hydrogent cinkből sósavval fejlesztettem. A cink Merck-féle „Zincum metallicum purum, arsenfrei” készítmény volt. A fejlődő hydrogengázt híg  $\text{AgNO}_3$  és 0.1 normal sósavoldatban mostam.

A méréseimnél használt hydrogenelektródokat, — melyek egyforma méretűek voltak, — Lummer-Kurlbaum-féle platinázó oldattal, elek-



trolizis útján, egymás mellé kapcsolva, kormoztam be. A fent leírt módon ugyanazon oldattal készült két elektród egymással szembekecsolva, 0.05 millivoltnál nagyobb e. m. erőt nem adott. Ezen ellenőrzést időnkint megismétltem.

Chinhydronelektródokat<sup>1</sup> úgy készítettem, hogy a vizsgálandó oldatot késhegynyi chinhydronnal üveg dugós csőben jól összeráztam, majd az oldatot a fölöslegben levő chinhydronnal együtt az ábrán (B) látható edénybe öntöttem. Elektródukat üvegcsőbe forrasztott platinadrótspirális szolgált, melyet mérés előtt gyengén kiizzítottam. Két ugyanazon oldattal készült chinhydronelektród, szembekecsolva 0.05 millivoltnál nagyobb e. m. erőt nem adott.

Az ezüst-ezüstchlorid elektródok az alább leírt módon készültek. Platinadrótra erősített és üvegcsőbe forrasztott platinalemezre elektrolytikus úton ezüstöt választottam le. Az ezüstöző oldat  $100 \text{ cm}^3$ -ében 3 g  $\text{AgNO}_3$  és 3 g KCN volt oldva. A lemezeket 3 óra hosszat ezüstöztem, anódukat tiszta ezüstrodal alkalmazva, 0.001 A áramsűrűséggel, azután 3 napig mostam gyakran megújított desztillált vízben. Az ezüstözött lemezeket kb. 0.1 n. sósavban anódukat alkalmazva, ugyancsak 0.001 A áramsűrűséggel 1.5 óra hosszat chloroztam. Az elektródokat, melyeket sima, barnás  $\text{AgCl}$ -réteg borított, több napon át desztillált vízben mostam, azután kb. 0.1

<sup>1</sup> Billmann, Annales de Chimie (9.) 15, 109. (1921), (9.) 16, 321. (1921), (9.) 19, 137. (1923.)



normal sósavban helyeztem el. Az így, együtt készült elektródok, ugyanazon oldatban egymással szembekapcsolva 0.05 millivoltnál, külön-külön készült elektródok pedig 0.1 millivoltnál kisebb e. m. erőt adtak. Az elektródot kalomel-elektroódhoz hasonlítottam: az Ag, AgCl/normal HCl/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Hg-elem e. m. ereje 0.0452 V.

Az elektródokat, mérések közt, kb. 0.1 normál sósavban tartottam. Mérés előtt az elektródokat egymással szembe kapcsoltam és ha nem egyeztek, abs. alkohollal lemostam. Az elektródokat mérés előtt félórával a a méréshez használt oldatba áztattam, melyet három-négyszer megújítottam.

Elektródedényül az ábrán (B) látható edényt használtam, melybe az elektródot jól záró kaucsukdugó segítségével erősítettem.

Az elektródokat mérés előtt thermostatba helyeztem, melynek hőmérsékletét thermoregulátor segítségével  $25^{\circ} \pm 0.02^{\circ} \text{C}$ -on tartottam. Az elektródedények oldalcsövei egy, szintén a thermostatba helyezett edénykébe értek, melyben mindig ugyanaz az oldat volt, mint az elektródedényben. Az elektródok tehát úgy voltak összeállítva (I. ábra), hogy az ugyanazon oldattal készült hydrogen (ill. chinhydron) és ezüst-ezüstchlorid elektródok oldalcsövei ugyanazon összekötőedénybe értek. A thermostatban ezenkívül még egy, telített KCl-oldattal telt edényke volt elhelyezve, melyet a többivel T csövek kötöttek össze (C). A T csövek mindig azon oldattal voltak megtöltve, mint ami a megfelelő elektródokban volt. Ily módon ki volt zárva, hogy az elektródokhoz diffúzió útján KCl juthasson. Ez az összeállítás azt is lehetővé tette, hogy a különböző elemtipusokat egymásután mérhessem.

Az e. m. erő mérését Poggendorff és Du-Bois-Raymond kompenzációs eljárása<sup>1</sup> szerint végeztem. Az egész mérőellenállás 2000 ohm volt. Változtatható ellenállás segítségével a mérőellenállás végén két volt potenciálkülönbséget létesítettem. Ily módon az e. m. erőt 0.05 millivolt pontossággal mérhettem. Az áramforrás egy állandó e. m. erejű akkumulátor volt, melyet mérés előtt legalább egy órával bekapcsoltam. Összehasonlító elemül Weston-féle normál-cadmium-elemet használtam. Nullaeszközüül egy 100 ohm belső ellenállású Hartmann és Braun-féle forgó tekercsű galvanométer szolgált. A mérőberendezés minden egyes része paraffinozott üveglapon állott.

**Anyagok.** A kísérleteimhez használt anyagok a következők voltak: Chinhydron<sup>2</sup> Valeur<sup>2</sup> szerint chinon és hydrochinon alkoholos oldatainak összeöntése útján készítettem. A chinont szublimáció, a hydrochinont vízből való átkristályosítás útján tisztítottam. Kereskedésbeli 96%-os alkoholt égetett mésszel víztelenítettem, majd ledestilláltam. Sűrűsége  $s^{25}_{4} = 0.78955$  volt, ami 99.55 súly%-os alkoholtartalomnak felel meg.

Kahlbaum-féle „glycerinum dopp. dest. zur Analyse“ készítmény sűrűsége  $s^{25}_{4} = 1.2356$ , ami 90 súly%-os glycerinnek felel meg. Az oldatokat a víztartalmat tekintetbe véve készítettem. Kahlbaum-féle „Traubenzucker gereinigt“, „Carbamid“, Merck-féle „Glykokoll“, „Mannit spiritu recryst.“ készítményeket, és kereskedésbeli nádcukrot kristályosítás útján tisztítottam.

Az alább felsorolt Kahlbaum-féle készítmények forráspontját tisztaságuk ellenőrzése céljából meghatároztam: „Acetaldehyd, Siedepunkt  $21^{\circ}$ “,

<sup>1</sup> Buchböck: Physik-chemiai mérő módszerek. Budapest, 1922. 268. oldal.  
Kohlrausch: Lehrbuch der praktischen Physik. 1924. 536. oldal.

<sup>2</sup> Annales de Chimie, (7.) 21. 547. (1900.)



„Aethylenglykol“, „Methanol acetonfrei“, „Propylalkohol normal“, „Eisessig zur Analyse“, „Propionsäure“, „Buttersäure normal“, „Aceton aus der Bisulfitverbindung“.

*Oldatok.* A nemelektrolytot tartalmazó 0·1 n. sósavoldatok nemelektrolyt koncentrációját úgy választottam meg, hogy az oldatok, a nemelektrolytokra nézve, a literenkint 1 mol aethylalkoholt tartalmazó oldattal isosmotikusak legyenek. Ezen oldatokat a fagyáspont mérése alapján készítettem. Nádcukor, szőlőcukor, mannit, glycerin és acetona vonatkozólag Telkes M.<sup>1</sup> mérési adatait használtam fel. Az oldatok 100 cm<sup>3</sup>-ében oldott nemelektrolyt mennyiségek:

methylalkohol . . . . .	3·350 g	mannit . . . . .	15·504 g
aethylalkohol . . . . .	4·605 g	acetona . . . . .	5·891 g
n. propylalkohol . . . . .	6·184 g	acetaldehyd . . . . .	4·358 g
ecetsav . . . . .	5·886 g	glukose . . . . .	15·504 g
propionsav . . . . .	7·384 g	nádcukor . . . . .	26·490 g
n. vajsav . . . . .	8·627 g	carbamid . . . . .	6·326 g
aethylenglykol . . . . .	5·693 g	glykokoll . . . . .	7·754 g
glycerin . . . . .	9·195 g		

Az összes savoldatokat hígítás útján ugyanazon pontosan normál sósavoldatból készítettem, melyet tiszta sósavgáznak desztillált és kiforralt vízzel való elnyeletése útján állítottam elő. Mindegyik oldatot desztillált és kiforralt vízzel készítettem.

### Mérési eredmények.

Az I. táblázatban közlöm a

$H_2/x$  n. HCl/AgCl, Ag

elemek e. m. erejét,  $E_1$ -t. x-et 0·005-től 1-ig változtattam.  $E_1$  előjele a  $H_2$  elektród töltésének felel meg. Noyes és Ellis<sup>2</sup> mérték ugyanezen elemek e. m. erejét. Ezek az értékek az I. táblázat értékeitől állandó  $1 \pm 0·1$  millivolt eltérést mutatnak, ezeknél magasabbak. Az eltérést egyrészt az

I. táblázat.

II. táblázat.

III. táblázat.

x	$E_1$	x	$E_2$	x	$E_2 - E_1$
0·005	—0·4971 V	0·05	0·3130 V	0·05	0·6976 V
0·01	—0·4632 „	0·10	0·3466 „	0·10	0·6976 „
0·05	—0·3846 „	0·11	0·3514 „	0·11	0·6974 „
0·10	—0·3510 „	0·12	0·3559 „	0·12	0·6973 „
0·20	—0·3160 „	0·13	0·3601 „	0·13	0·6974 „
0·50	—0·2704 „	0·14	0·3636 „	0·14	0·6974 „
0·70	—0·2514 „	0·20	0·3811 „	0·20	0·6971 „
1·00	—0·2306 „				

alkalmazott Ag, AgCl elektródok különbsége okozhatja, másrészt az a körülmény, hogy az  $E_1$  értékek nincsenek 1 atm. nyomású száraz hydrogen-gázra átszámítva. A II. táblázatban az ugyanilyen típusú, chinhydron elek-

<sup>1</sup> Telkes M., Dissertatio, Budapest, 1925.

<sup>2</sup> Journ. Am. Chem. Soc. 39. 2532. (1917.)



tróddal készült elemek e. m. erejét,  $E_2$ -t közlöm.  $E_2$  pozitív előjelű, vagyis a chinhydron elektród a pozitív elektród.  $x$  értékét 0.05-től 0.2-ig változtattam. Nagyobb elektrolýtkoncentrációban ugyanis a chinhydron elektródok a fellépő sóhiba<sup>1</sup> miatt nem adnak helyes értéket.

Az I. és II. táblázatban közölt értékek két-két mérés középértékei, melyek egymástól maximálisan 0.2 millivolttal tértek el.

Hogy a méréseknél elkövetett kísérleti hibák néhány tizedmillivoltot nem haladnak meg, az kitűnik abból is, hogy az ugyanazon savkoncentrációra vonatkozó  $E_2$  és  $E_1$  értékek különbsége,  $E_2 - E_1$ , a savkoncentrációtól független állandónak bizonyul, mely az ugyanazon oldatba merülő chinhydron és közönséges hydrogenelektrod potenciálkülönbségének felel meg. Ezeket a — számított — értékeket a III. táblázatban közlöm. A maximális ingadozás 0.5, vagy ha a 0.2 n. sósavval nyert értéktől eltekintünk, melynél valószínűleg már a sóhiba is érvényesül, 0.3 millivolt.

A IV. és V. táblázat magába foglalja a különböző nemelektrolýtokkal végzett mérések eredményeit, még pedig a IV. a hydrogen, az V. a chinhydron elektródokkal végzett mérésekét. A következő elemípusok e. m. erejét mértem:

$H_2/0.1$ n. HCl + nemelektrolýt/AgCl, Ag . . . . .	E
$H_2/x$ n. HCl/AgCl, Ag . . . . .	$E'$
$H_2/0.1$ n. HCl + nemelektrolýt/t. KCl/ $x$ n. HCl/ $H_2$ . . . . .	$E_{H_2}$
Ag, AgCl/ $x$ n. HCl/t. KCl/0.1 n. HCl + nemelektrolýt/AgCl, Ag	$E_{Cl_2}$

Az első oszlopban közlöm az  $E$  értékeket, a másodikban a grafikon segítségével megállapított megfelelő savkoncentrációt,  $x$ -et, a harmadikban az  $E'$  értékeket. Az e. m. erők előjele a fenti sémákban első helyen szereplő elektród töltésének felel meg. Az  $E$  és  $E'$  értékek maximális eltérése 0.3 millivolt, amely hiba magában foglalja a mérési hibát és a grafikus interpolációnál elkövetett hibát is. A következő két oszlopban a hydrogen (ill. chinhydron) és Ag, AgCl elektródokkal képezett koncentrációs elemek e. m. erejét,  $E_{H_2}$ -t és  $E_{Cl_2}$ -t közlöm, melyet + előjellel jelöltem azon esetben, ha a hydrogen, ill. chlórion aktivitása a nemelektrolýttartalmú oldatban nagyobb volt, mint a tiszta savoldatban. A mérések nagyobb részénél  $E_{H_2}$ , ill.  $E_{Cl_2}$  értéke a kísérleti hibák nagyságát, 0.3 millivoltot, nem haladja túl. A VI. táblázatban közlöm az egyes ionok aktivitását a különböző oldatokban.

A tiszta HCl-oldatok aktivitását a következőképen számítottam. Bjerrum<sup>2</sup> szerint híg oldatokban a nemhydratált ionok aktivitási faktora ( $F_a$ ) egyezik a tényleges aktivitási faktoral (f<sub>a</sub>). Binár elektrolýtnál

$$- \log f_a = k \sqrt[3]{c}, \text{ tehát híg oldatban}$$

$$- \log F_a = k \sqrt[3]{c},$$

ahol, sósav esetében,  $k = 0.2$ ,  $c$  pedig az 1000 g tiszta oldószerben oldott molok számát jelenti. A 0.01 n. HCl-oldat hydrogen- és chlór-ion aktivitá-

<sup>1</sup> Sørensen, Comptes rendus des travaux du Lab. Carlsberg, 14. 14. (1921.)

<sup>2</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 109. 284. (1920.)



sát a fenti formula segítségével számítottam. A  $x$ -koncentráció az oldat  $1000 \text{ cm}^3$ -ben oldott molok számát jelenti. Az ennek megfelelő  $c$ -koncentrációt a következő összefüggés alapján számítottam:

$$c = \frac{x}{d_0(1 - kx)}$$

IV. táblázat.

Az alkalmazott nemelektrolyt	E	x	E'	$E_{H_2}$	$EC_{Cl_2}$
Methylalkohol . . . . .	-0.3481 V	0.1056	-0.3480 V	- 0.15	0.0
Aethylalkohol . . . . .	-0.3466 "	0.1082	-0.3466 "	0.0	0.0
N. propylalkohol . . . . .	-0.3446 "	0.1129	-0.3449 "	+ 0.1	+ 0.2
Aethylenglykol . . . . .	-0.3470 "	0.1078	-0.3469 "	+ 0.2	0.0
Glycerin . . . . .	-0.3462 "	0.1090	-0.3460 "	0.0	- 0.2
Mannit . . . . .	-0.3440 "	0.1140	-0.3438 "	0.0	+ 0.05
Glukose . . . . .	-0.3416 "	0.1188	-0.3415 "	+ 0.05	+ 0.2
Ecetsav . . . . .	-0.3436 "	0.1155	-0.3437 "	+ 0.5	- 0.4
Carbamid . . . . .	-0.3739 "	0.0623	-0.3736 "	+ 5.3	+ 5.7
Glykokoll . . . . .	-0.4942 "	0.0054	-0.4940 "	- 66.2	+ 66.6

V. táblázat.

Az alkalmazott nemelektrolyt	E	x	E'	$E_{H_2}$	$EC_{Cl_2}$
Propionsav . . . . .	0.3549 V	0.1184	0.3550 V	+ 0.4	- 0.5
Vajsav . . . . .	0.3567 "	0.1231	0.3569 "	+ 1.1	- 1.3
Aceton . . . . .	0.3545 "	0.1177	0.3544 "	+ 0.65	- 0.6
Acetaldehyd . . . . .	0.3531 "	0.1135	0.3529 "	+ 0.2	0.0
Nádcukor . . . . .	0.3624 "	0.1371	0.3622 "	+ 1.4	- 1.5

ahol  $d_0$  az oldószer sűrűsége,  $k$  pedig az oldott sósav látszólagos molterfogata, literekben kifejezve, melyet 0.02-nek fogadtam el.<sup>1</sup>

A 0.01 n. HCl-oldatban a sósav aktivitását,  $A$ -t ismerve, a többi HCl-oldat aktivitását a IV. és V. táblázatok  $E'$  értékeit felhasználva számítottam. A Nernst-féle formulából ugyanis a következő összefüggés vezethető le:

$$\frac{E - E'}{2RT} + \log A = \log A',$$

ahol  $E$  a 0.01 n. HCl-oldatnak megfelelő e. m. erő értéke.  $A'$  az  $x$  n. oldat aktivitása és  $E'$  az ennek megfelelő e. m. erő,  $T$  az abs. hőmérséklet  $298^\circ$ ,  $R = 0.0001983$ . A nemelektrolyt-tartalmú 0.1 n. HCl-oldatok hydrogen-, ill. chlór-ionaktivitását a IV. és V. táblázatban közölt  $E_{H_2}$  ill.  $EC_{Cl_2}$  értékekből az  $A$  értékek felhasználásával a Nernst-féle formula segítségével számítottam. Azon nemelektrolytoldatokban, melyeknél az  $E_{H_2}$  és  $EC_{Cl_2}$  értékek a kísérleti hibák határain belül maradnak, a hydrogen- és chlór-ion aktivitása egyenlőnek tekinthető a megfelelő  $x$  n. HCl-oldat ionjainak aktivitásával:

$$A = A_H = A_{Cl}$$

<sup>1</sup> L. Bjerrum, Zeitschr. f. phys. Chem. 104. 409. (1923.) és Lucasse, u. o. 121. 258. (1926.)







Az oldatban nemelektrolytot oldva,  $p$  csökken, tehát  $A$  nő. Azonban  $p$  az oldat osmotikus koncentrációjának függvénye, tehát ha a nemelektrolytok csupán dehidratálólágg hatnának, e hatásnak a különböző nemelektrolytoknál, miután azokat isosmotikus koncentrációban alkalmaztam, ugyanolyan mértékben kellene fellépni.

Fel kell tennünk egy olyan folyamat jelenlétét, mely ion-nemelektrolyt szolvátok képződésében áll, s amely az ion-aktivitások csökkenését vonja maga után. Minthogy a szolvátképzés a nemelektrolytok egyéni sajátága, a különböző nemelektrolytok hatásában mutatkozó különbségek ezen feltevés alapján jól értelmezhetők.

A hydrogen- és chlór-ion aktivitása az alkoholokkal, glukoseval ill. acetaldehyydel készült oldatokban egyforma, amiből arra lehet következtetni, hogy ezen oldatokban a két ion egyforma mértékben szolvatál. Ha methylalkoholtól a magasabb alkoholok felé haladunk, mindkét ion szolvatációja csökken. Ugyancsak csökken, ha methylalkoholtól a többértékű alkoholok felé haladunk.

Nádcukor és acetontartalmú oldatokban a két ion aktivitása nem egyezik, a hydrogen-ioné nagyobb, mint a chlór-ioné, amiből arra lehet következtetni, hogy a hydrogen-ion kevésbé szolvatál, mint a chlór-ion.

Sósavoldatban organikus savakat oldva, a hydrogen-ion aktivitása nő a hydrogen-ion koncentráció növekedése következtében. Az ecetsav, propionsav és vajsav közel egyforma erős savak. Vezetőképességükből számított disszociációs konstánsuk<sup>1</sup> 25<sup>0</sup>-on

K ecetsav . . .	=	1.86.10 <sup>-5</sup>
K propionsav . .	=	1.40.10 <sup>-5</sup>
K vajsav . . .	=	1.48.10 <sup>-5</sup>

Ha tehát más változás nem történne, akkor az ionok aktivitása a különböző organikus savakat tartalmazó oldatokban közelítőleg egyformán változna. A VI. táblázatban közölt értékekből kitűnik, hogy a különböző organikus savak a hydrogen- és a chlór-ion aktivitását is növelik. Az aktivitásnövelő hatás az ecetsavtól a vajsav felé haladva erősödik. Feltevéseink alapján ebből arra lehet következtetni, hogy dehidratáció és szolvatáció lép fel. A szolvatáció az ecetsavnál a legnagyobb, vajsav felé haladva csökken.

(Vége következik.)

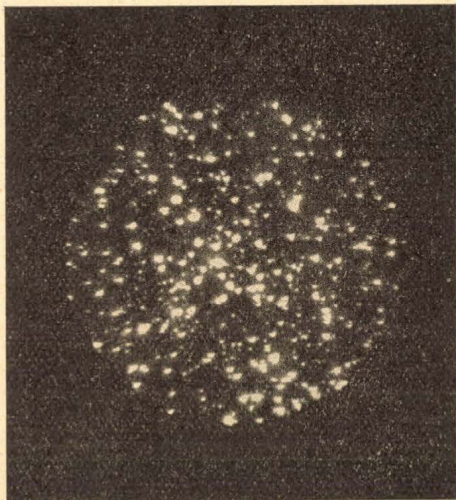
<sup>1</sup> Landolt-Börnstein.



## Elektromos eljárás gummiárúknak kaucsuktejéből való előállítására.

Dr. Klein Pál-tól.

Ha végigtekintünk azokon az anyagokon, melyekkel a kémiai tudomány az utolsó évszázadokban kulturánkat megajándékozta, akkor elsősorban a gummi (kaucsuk) kell hogy szembetűnjön, mint a legfontosabb. Ez az anyag megreformálta a közlekedési technikát, nélkülözhetetlenné vált az elektrotechnika, valamint a technika egyéb ágazataiban, sőt a mindennapi életben, a háztartásban, ruházatkodásban stb. is oly szerepet nyert, hogy hiánya szinte elképzelhetetlen.



1. ábra.

A kaucsuk növényi termék; bizonyos növények, melyek az ú. n. euphorbiaceák, artocarpeák, apocynaceák, asclepiadeák stb. családjához tartoznak, közvetlenül az epidermisük alatt egy külön edényrendszerben fehér, tejszerű folyadékot tartalmaznak, melynek szerepe a növényi életben még nincs teljesen tisztázva. Ez a tejszerű folyadék, a kaucsuktej (latex), nem egyéb, mint nyers kaucsuknak igen finom, a kolloid állapot felső határán mozgó diszperziója. (1. ábra.)

A kaucsuktejet kis részben még a vadon növe kaucsukfákból nyerik, a világprodukciónak azon-

ban ma már kb. 90%-át ültetvények adják, melyeken a sok, kaucsukot tartalmazó növény közül majdnem kizárólag a *Hevea Brasiliensis*-t ápolják. A gummitejet úgy nyerik, hogy a *Hevea Brasiliensis*-fákat különböző időközben kérgükbe való bevágással megcsapolják és a kicsurgó latexet edényekbe gyűjtik. Az így nyert gummitejet koaguláló anyagokkal, legtöbbször ecetsav hozzáadásával, koagulálják, miáltal a gummi a serumtól elválik. Az így nyert masszát az ú. n. mosóhengereken mosás útján megtisztítják, különböző vastagságú lemezekké hengerelik, azután szárítják vagy szárítják és füstölik, végül mint lemezeket vagy tömböket nyersgummi név alatt hozzák forgalomba.

A nyersgummi mint olyan, ipari célokra még nem használható fel, mert hőmérsékletváltozásoknak csak kevésbé áll ellen, melegben nyúlóssá válik, hidegben megkeményedik, ezenkívül kémiai behatásoknak sem eléggé ellenálló. Az iparban kívánt tulajdonságait csak különböző anyagokkal való töltés és vulkanizáció útján nyeri el.

A töltőanyagok hozzáadása a nyersgummihoz az eddigi eljárás szerint csak igen nagy erőpazarlással végezhető, mivel legtöbbször szilárd, poralakú



anyagokat kell hengerelés útján plasztikussá tett nyersgummi-masszába belekeverní. Ezt a hengereken végrehajtott dagasztási műveletet nevezzük masztikációnak. A gyártás folyamán előállítandó árúknál ezt a műveletet még ismételten is kell alkalmaznunk. A nagy erőpazarláson kívül a masztikáció a nyersgumminak egy csomó jótulajdonságát is tönkreteszí. Vonatkozik ez elsősorban a guminak mechanikai szilárdságára. A gummitchnikában ismeretes, hogy ha egy gummikeveréket túlsokáig masztikálunk, akkor sokkal kisebb szilárdságú produktumot kapunk, mintha a masztikációt a lehető legrövidebb időre korlátozzuk.

A masztikáció hatásának exakt kísérletekkel való kimutatására munkatársammal, dr. Stamberger Pállal, hosszas kísérleteket végeztünk és megállapítottuk, hogy a masztikáció a nyersgummiiban jelenlévő strukturát tönkreteszí. A gummi szilárdsága és mindazon tulajdonságok, melyeket a „Gumminerv“ elnevezés alatt foglalunk össze, pedig ezzel a strukturával kapcsolatosak. Joggal mondhatjuk tehát, hogy a jelenlegi gyártási eljárás nemcsak drága, nemcsak hogy költséges investíciókat kíván és hosszadalmas munkával jár, hanem azonkívül tönkreteszí a nyersgummi eredeti jótulajdonságait, és pedig azért, mert ahelyett, hogy a gummitejet folyékony állapotban dolgozná fel, abból először szilárd testet állít elő.

A gummigyártás új alapokra való fektetésének feladatát tehát abban láttam, hogy ezt az ipart az anyagra káros masztikációtól megszabadítsam és a gummitejből közvetlenül formázott gummiárút állítsak elő. Ez a gondolat nem eredeti, mert hiszen már a bennszülött indiánok készítettek sok száz évvel ezelőtt gummitárgyakat kaucsuktejből mártogatás útján. Ennek a lényegében nagyon egyszerű eljárásnak gyakorlati alkalmazása sokáig azért nem volt lehetséges, mert a kaucsuktejet nem tudták eredeti alakjában a kulturországokba szállítani. A kolloidchemia kutatásainak sikerült ezt a kérdést megoldani. Ebből a gummitejből gummiárúkat mártogatás útján előállítani, visszatérés lett volna az indiánusok primitív módszeréhez, mely a mai ipar követelményeinek semmikép sem felel meg, mert hiszen például alig  $\frac{1}{2}$  mm vastag réteg előállításához is már harminc-negyvenszeres mártás szükséges. Gyorsabb processzusra volt szükség. Ennek a lehetőségét az adta meg, hogy a kaucsuktejből lévő gummirészecskék negatív elektromos töltést viselnek, úgy hogy elektromos mező hatásának kitéve, az anod felé vándorolnak. Ezt az elektromos vándorlást „kataforézis“ név alatt ismerjük.

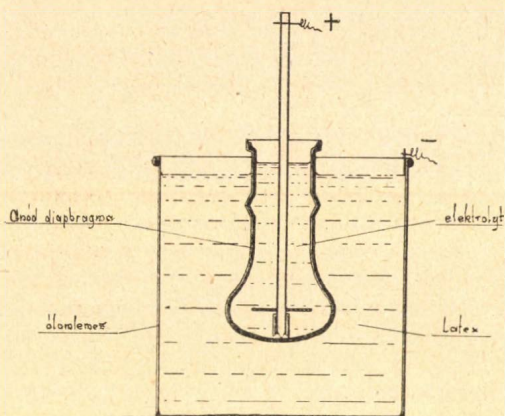
Az első quantitativ munkákat a kataforézisről és a vele rokon elektrokinetikus jelenségekről már Wiedemann és Quinke végezték. Helmholtz és később Smochulowsky és Freundlich vezették le azon törvényszerűségeket, melyek ezen tünetényeknél fellépnek. Fenti kutatók megállapították, hogy a vándorlási sebesség

$$V = \frac{HD\xi}{4\pi\mu}$$

ahol H a részecskére ható elektromos mező erőssége, D a diszperziós medium dielektromos állandója,  $\mu$  a diszperziós medium belső sűrűdása, végül  $\xi$  Freundlich magyarázata szerint a részecske által adszorbált töltés potencialját jelenti. A gummirészecskék vándorlását az elektromos mező hatása alatt Henry Victor már 1907-ben megfigyelte. Gyakorlatilag először Cockerill ceyloni mérnök próbálta alkalmazni 1910-ben nyersgumminak elektromos úton való előállítására. Sikere azonban ezzel az



eljárással nem volt és szabadalmait rövid idővel azok bejelentése után el is ejtette. A sikertelenség főoka az volt, hogy nyersgummi előállítására ez a módszer lassú és drága, egyenesen gummiárúkat pedig nem tudott előállítani. Az árúkészítés főakadálya volt elsősorban az, hogy a katóforézissel egy-



2. ábra.

Először úgy, hogy az anód és a gummioldat közé egy porózus diafragmát, az ú. n. anóddiafragmát iktattuk be, amely az anódot minden oldalról teljesen körülvette és megfelelő elektrolytokkal volt beitatva. (2. ábra.) Az elektromos áram hatása alatt a gummirészecskék az anód felé való vándorlásukban csak a diafragmaig jutottak el, mert ennek pórusai kisebbek voltak, mint maguk a gummirészecskék, de természetesen sokkal nagyobbak, mint a jelenlevő elektrolitek ionjai. A gummirészecskék tehát a diafragma felületén váltak le, a gázfejlődés pedig magán az anódon lépett fel és így a leváló gummirétegbe a gáz nem hatolhatott be. Ezenkívül a diafragma belsejében alkalmazott elektrolyt helyes megválasztásával sikerült a gummirészecskék koagulációját oly módon beállítani, hogy a levált gummiréteg eléggé konzisztens volt ahhoz, hogy a formának a latexből való kiemelése alatt a formáról le ne csússzon és még sem volt annyira koagulálva, hogy az elektromos áram számára ellenállásnövekedést idézett volna elő.

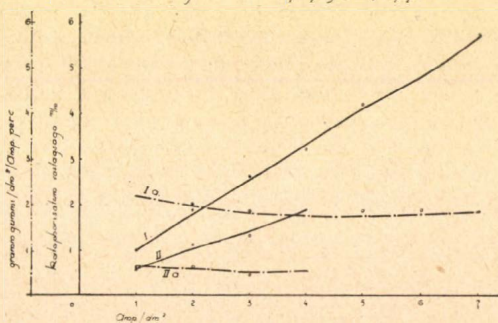
Sikerült azonban nemcsak diafragmán, hanem közvetlenül fémen is

idejűleg fellépő elektrolitikus folyamat következtében az anódon gáz fejlődik és mivel a gáznak más távozási lehetősége nincs, az a lecsapódott gummirétegen keresztül távozik el és ezt porózussá, spongyaszerűvé teszi. A második főakadály az volt, hogy a lecsapott gummi erősen koagulált és a nagy elektromos ellenállás következtében a lecsapódási folyamatot már egész vékony réteg leválása után megállította.

Mindkét nehézséget sikerült teljesen eliminálnom. Ez többféle úton volt lehetséges.

#### Levárt gumi mól az áramerősség függvénye

- Metaphorizálás ideje 5 perc
- 1 Zn anódon
- Ceramici diafragma
- 1a Levárt gumi / Zn an / gr/dm<sup>2</sup>/amp.perc
- 1b Levárt gumi / Cer diaph / gr/dm<sup>2</sup>/amp.perc



3. ábra.



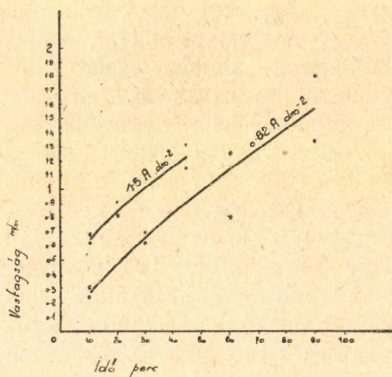
az árúk előállításához szükséges megfelelő kondíciókat teremtenünk. Az erre kínálkozó legkülönbözőbb módokat kidolgoztuk és megállapítottuk, hogy részint a fizikai körülmények kellő megválasztásával, részint a kataforézisnek alávetett keverék kémiai összetételének helyes beállításával és végül az anód céljára használt fém kellő megválasztásával közvetlenül a fémen is mindenféle szempontból teljesen kifogástalan gummirétegeket tudunk elektromos úton leválasztani.

Eljárásunk praktikus alkalmazásánál lényeges volt megállapítanunk, hogy a gummi lecsapódása és a kísérleti feltételek között milyen számbeli összefüggések állnak fenn. Így például megállapítottuk, hogy a lecsapott gummimennyiség egyenes arányban áll az alkalmazott áramsűrűséggel (3. ábra) és a lecsapásra fordított idővel. (4. ábra.)

Egy további fontos problémát kellett azonban még megoldanunk. Ha a gummitejből állandóan gummit választunk le, a fürdő koncentrációja

állandóan esik és ennél fogva az azonos idő alatt azonos árammal lecsapott gummimennyiség a fürdő bizonyos koncentrációja alatt rohamosan csökken. Ennek megakadályozására az anódteret, melyben a latex foglal helyet, a katódterttől, melyben bármely elektrolyt van, elválasztottuk egy porózus diafragmával, az ú. n. katóddiafragmával. Ha már most az elektromos áramot bekapcsoljuk, akkor egyrészt a globuloidok a kataforézis következtében az anód felé vándorolnak, ugyanakkor azonban a latexszerum az elektroendozmozis, a kataforézisnek ellenkező tünete folytán a katódterbe vándorol, ahol azután egy túl-

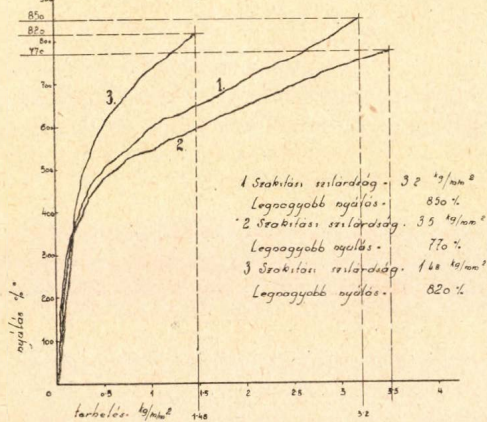
*A kataforézis sebessége mint a kataforézis idő függvénye állandó áramsűrűség mellett. Kísérlet latex 29x.*



4. ábra.

#### Szoktatási-nyálási görbék

- 1 Az új eljárás szerint készült gummi nyáltság.
- 2 Az új eljárás szerint készült gummi nyáltság.
- 3 Az ismert eljárás szerint készült porcelánsóly nyáltság.



5. ábra.

folyón keresztül távozik. Így tehát a latexfürdőt csak új latexszel, illetve latexkeveréssel kell pótolnunk és onnan az egyik oldalon a kész, formá-



zott gummicsapadékot vesszük ki, a másik oldalon pedig megfelelő mennyiségű szerumot nyerünk, úgy hogy a koncentráció — mint ezt próbaüzemünkben több hónapon keresztül végzett kísérleteinkkel megállapítottuk — konstans marad.

Módunkban van tehát mindenféle alakú, mindenféle vastagságú gummitestet közvetlenül a gummitejből aránylag rövid idő alatt előállítani. A keverékek hozzáadása erőt alig igénylő úton, a megfelelően előkészített töltőanyagok egyszerű bekeverése által történik. Ma már mindenféle töltőfokú árúkat tudunk előállítani, elannyira, hogy sikerült már keménygummit is előállítanunk, amihez legalább 30% kéntartalom szükséges. A szövetek impregnálása ugyancsak egyszerű módon történik, amennyiben a szövetet csak a formára kell helyezni és az áramot megindítanunk, miáltal a globuloidok a szövetet alkotó rostok közé behatolnak és egy eddig soha el nem ért mérvű impregnálást idéznek elő.

Ily módon a gummigyártási eljárás hosszadalmas folyamata rendkívül leegyszerűsödött; a hengerművek, kalanderek helyett egyszerű folyadékkeverőkkel keverjük be az adalékanyagokat a latexbe, a drága és komplikált formázóberendezés és kézimunka helyett egyetlen munkafolyamatban lecsapjuk a formázott gummiárút; ezután már csak rövid szárítás és prés nélkül való szabad vulkanizálás következik.

Eljárásunk minőség szempontjából is megfelel várakozásainknak. A masztikáció káros hatásának kikapcsolása rendkívüli szilárdsági tulajdonságokat eredményezett. Míg például egy eddig használt igen jó pneumatiktömlő szakadási szilárdsága, mint azt a görbe (5. ábra) mutatja,  $1.48 \text{ kg/mm}^2$ , addig az új eljárással készített tömlő szakadási szilárdsága  $3.2\text{—}3.5 \text{ kg/mm}^2$ , sőt egyes esetekben már  $4 \text{ kg-on}$  felüli értékeket is sikerült elérnünk, ami több mint a kétszeresét jelenti az eddig gummival elért legmagasabb szakadási szilárdságnak. Minthogy pedig a legtöbb gummiárúnál a szükségelt szilárdság következtében vagyunk kénytelenek bizonyos falvastagságokat betartani, ez azt jelenti, hogy ugyanazt a szilárdságot tudjuk elérni kisebb falvastagsággal, szóval nagymennyiségű nyersanyag megtakarítása mellett.

\* \* \*

Szabadjon e helyen kiváló munkatársaimról megemlékezni, főként dr. Szegvári Andor-ról, ki jelenleg Akronban működik és Gábor Ferenc-ről. Mindkettőnek, valamint többi munkatársaimnak és kollegáimnak rendkívüli érdemeik vannak az eljárás fejlesztésében.

### Elektrisches Verfahren zur Herstellung von Gummiwaren aus Kautschukmilch.

Gewisse Pflanzen führen in den Gruppen ihrer Gefässe eine milchige, weisse Flüssigkeit, welche bei Verletzung der Pflanze hervorquillt. Solche Pflanzen sind in erster Linie die Euphorbiaceen, und zwar hauptsächlich die *Hevea Brasiliensis* oder kurz der Gummibaum. Wenn man die Borke der *Hevea* an einer Stelle abhebt und die unmittelbar darunterliegende Schicht durch einen kleinen Einschnitt verletzt, so quillt eine ganze Menge derartiger weisser Flüssigkeit hervor. Die aus dem Baum hervorquellende weisse Flüssigkeit ist eine kolloidale Dispersion von Kautschuk in Wasser. Sie wird Gummimilch (Latex) genannt. Dieselbe wird auf den Gummi-



pflanzungen mit Chemikalien (meist Essigsäure) behandelt, wobei sich die Gummiteilchen zusammenballen (koagulieren) und nach verschiedenen Arbeitsgängen den Rohgummi in Form von „Crepes“ und „Sheets“ ergeben, welcher das Rohmaterial der seit Mitte des vorigen Jahrhunderts immer mächtiger werdenden Gummiindustrie ist. Der Rohgummi wird in den Gummifabriken auf schweren Walzwerken und Mastikatoren gequetscht, geknetet und erwärmt, bis er plastisch wird. In diesem Zustande werden ihm verschiedene Zusatzstoffe hinzugefügt, teils zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften des Materials, teils eine Verbilligung desselben zu bewirken. U. a. wird den Material auf diese Weise Schwefel hinzugefügt.

Neuere Untersuchungen, die zum Teil von Dr. Klein und seinen Mitarbeitern in der Ungarischen Gummiwarenfabriks A.-G. ausgeführt wurden, haben ergeben, dass dieser Werdegang nicht nur kostspielig ist, sondern auch die ursprünglichen guten Eigenschaften des Rohmaterials teilweise zerstört. Bei diesem Werdegang muss der Rohgummi, wie gesagt, gequetscht und geknetet werden, um ihn genügend plastisch zu machen, damit die Zusatzmaterialien aufgenommen und die Mischung geformt werden kann. Das Mastizieren zerstört jedoch teilweise die Struktur des Rohgummis, so dass es nicht mehr möglich ist, das Maximum an Festigkeit aus dem Material herauszuholen.

Die Entwicklung der Kolloidchemie hat nun in den letzten Jahren einen Überseetransport der Kautschukmilch ermöglicht, wobei durch gewisse schützenden Zusatzstoffe das bisher unvermeidliche Koagulieren der Milch verhütet wird. Hierdurch war die Möglichkeit geschaffen, der Gummiindustrie an Stelle des Rohgummis ein neues Rohmaterial, nämlich die Kautschukmilch zur Verfügung zu stellen.

Das schon durch die Indianer ausgeführte primitive Verfahren des Tauchens gestattet zwar die Herstellung von Gummigegegenständen aus der Kautschukmilch, jedoch ist dieser prozess für die Ansprüche der modernen Industrie viel zu langsam. Die Möglichkeit für eine raschere Verarbeitung ist dadurch geschaffen, dass die in der Kautschukmilch vorhandenen Gummiteilchen eine negative elektrische Ladung führen, somit unter Wirkung eines elektrischen Feldes der Anode zu wandern. Diese elektrische Wanderung bezeichnen wir mit dem Namen „Kataphorese“.

Diese Wanderung der Gummiteilchen unter dem Einflusse des elektrischen Stromes wurde schon durch Viktor Henry, 1907, beobachtet. Die erste praktische Verwendung wurde von einem Ceyloner Ingenieur, Cockerill, 1910 versucht. Sein Verfahren konnte sich aber nicht einbürgern, weil es zur Herstellung von Rohgummi zu langsam und kostspielig war. Gummiwaren konnte er nicht direkt herstellen, weil er die bei der Kataphorese auftretenden Gase nicht vermeiden konnte und deshalb nur poröse Gummischichten erhielt. Ein anderes Hindernis seines Verfahrens war ferner, dass er das starke Koagulieren des Gummis während der Kataphorese nicht verhüten konnte und die so auftretende Isolation der Anode nur die Herstellung von dünnen Gummischichten ermöglichte. Verfasser und seinen Mitarbeitern ist es gelungen beide Schwierigkeiten zu eliminieren. In erster Linie konnte der schädliche Einfluss der Gasentwicklung auf der Anode durch das Dazwischenschalten eines porösen Diafragmas, des sogenannten Anode-Diafragmas vermieden werden. Dieses Diafragma, das gleichzeitig zur Formgebung für den Niederschlag verwendet wird, verhindert die Gummiteilchen zur Anode zu gelangen, weil ihre Poren kleiner sind als diese Teilchen selber. Die Gummiteilchen werden also auf der Oberfläche des Diafragmas zurückgehalten, das Gas selber entwickelt sich aber auf der im Innern der Form vorhandenen Anode. Es ist aber auch



gelungen, die zur Herstellung von einwandfreien Niederschlägen auf Metallanoden nötigen Bedingungen festzustellen.

Bei der praktischen Ausführung dieses Verfahrens war es wichtig, die numerische Gesetzmässigkeit zwischen der niedergeschlagenen Gummimenge und den Versuchsbedingungen ausfindig zu machen. So wurde z. B. festgestellt, dass die niedergeschlagene Gummimenge mit der angewandten Strommenge und der zum Niederschlagen verwendeten Zeit direkt proportionell ist.

Die Aufrechterhaltung der Konzentration der für die Kataphorese zur Verwendung gelangenden Bäder ist durch Verwendung eines porösen Diafragmas, des sogenannten Katoddiafragmas gelöst worden. Dieses entfernt während der Kataphorese infolge der unter dem Namen Elektro-Endosmose bekannten Erscheinung einen, der niedergeschlagenen Gummimenge entsprechenden Teil des Latexserums. Das Zusetzen der Füllstoffe geschieht in Form von entsprechend hergestellten Dispersionen, bez. Emulsionen. Es ist heute schon möglich Waren von beliebigem Füllungsgrade herzustellen. Auch das Impregnieren von Stoffen ergibt durch dieses Verfahren einen bisher unbekannten hohen Grad der Impregnation.

Hauptvorteile des neuen Verfahrens sind die grosse Vereinfachung des Werdeganges der Waren und eine bisher noch nie erreichte hohe mechanische Eigenschaft der hergestellten Artikel, welche z. B. bei nach dem neuen Verfahren hergestellten Pneuschläuchen mehr als das Doppelte der bisherigen Festigkeiten erreicht. Dadurch ist die Möglichkeit geboten, bei der Herstellung solcher Waren grosse Ersparnisse an Rohmaterial zu erzielen.

*Dr. Paul Klein.*

## Könyvismertetés.

**Hermann Mark: Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik.** (Hdb. d. ang. Physikalischen Chemie, Bd XIV.)

A modern anyagelmélet gyakorlatilag is nagyfontosságúvá fejlődött kutató eszközök a röntgensugarakkal való rácsszerkezet felderítése. Lépten-nyomon látjuk nagy üzemek törekvéseit, amellyel egymásután szerelik fel a gyártás ellenőrzésére megfelelő röntgenberendezéseiket, legtöbbször egészen speciális vizsgálatok elvégzése céljából.

Ilyen röntgenkutató munkák után érdeklődőknek ad képet Mark könyve kiváló didaktikus beosztással a szükséges tudnivalókról.

A könyv egyes fejezeteiben foglaltakat természetesen a már előbb megjelent igen nagyszámú munkában sokkal bővebben megtalálja az olvasó, mint amennyire jó áttekinthetőség kedvéért azt 528 oldalon szerző összefoglalta, de éppen ez a rövidség, párosítva az anyagkiválasztás kitűnő kritikai készségével, világos rendszerezésével a könyvet megbecsülhetetlen értékűvé teszi úgy a kezdő, mint a haladtabbak előtt.

Az első rész a röntgensugarak előállításához szükséges tudnivalókat tárgyalja igen kimerítően, szerző nagy gyakorlati tapasztalatából leszűrte ismeretekkel bővítve; a második rész a röntgensugárzás fizikájáról ad annyi képet, amennyire a gyakorlat emberének szüksége van a tájékozódáshoz. Rövid fejezet foglalkozik a speciális röntgenspektroszkóppal, utalva Bragg, Siegbahn stb.-eknek előbb megjelent, bőven kimerítő munkásságára.

A harmadik rész alaposan tárgyalja a kristályszerkezet felderítéséhez szükséges ismereteket. Kezdi a kristályok szimmetriaviszonyainak tárgyalásával, mesteri kézzel összefoglalva Bravais, Fedorow, Schönfliess, Groth, Niggli kötetekre menő munkáit. Külön kimerítő fejezet szól a rezgéstől, melynek ismerete alapján érthető lesz a kristályrácsban áthaladó röntgensugár interferenciajelensége, ami a rácsszerkezet meghatározását teszi lehetővé. Az olvasó készen kapja a vizsgálat menetét, a szükséges számítási formulákat és táblázatokat, bőven taglalva az interferencia-csík intenzitását befolyásoló tényezőket.

Negyedik rész a mikrokristályos anyagok szerkezetével és részecske-nagyságok meghatározásával foglalkozik Scherrer-nek Zsigmondy könyvében ismertetett fejtegetései alapján.

*Lányi Béla.*



## Kivonat a szakosztályok ügyrendjéből.

### II. A szakosztályok tagjai.

7. A szakosztályoknak vannak:

- a) rendes,
- b) rendkívüli és
- c) vendégtagjai.

8. Valamely szakosztálynak *rendes* tagja a Természettud. Társulat minden fővárosi és vidéki tagja lehet, aki *ebbeli óhaját* a szakosztály *elnökénél* vagy *jegyzőjénél* bejelenti.

9. Valamely szakosztály rendkívüli tagjai lehetnek:

- a) Más szakosztály tagjai,
- b) Az osztályülések iránt érdeklődő nem társulati tagok, akik a szaküléseken való részvételüket két rendes tag útján

a szakosztály elnökénél vagy jegyzőjénél minden év elején bejelentik.

10. Egy szakosztályi ülés vendége lehet minden érdeklődő, kit valamely rendes tag arra az ülésre bevezet.

11. A rendes tagok jogai

- a) Az osztályüléseken jelen lehetnek,
- b) Az aktív és passzív választási jog,
- c) Előadásokat tarthatnak,
- d) Az előadásokhoz hozzászólhatnak,
- e) A szakosztály céljaira vezető indítványokat tehetnek.

12. A rendkívüli és vendégtagok jogai a megelőző 11 §. b) és e) pontja alatt említett jog kivételeivel ugyanazok.

## Kivonat a kémiai szakosztály ügyrendjéből.

### Az előadások rendje.

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizennégy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

18. Vidéki tagok, akik dolgozataikat felolvastatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki e dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendes tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás rend-

szerint fél óránál tovább nem tarthat. Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

20. Minden előadó köteles előadásának tömött rövidséggel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén, vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék.



A Kir. M. Természettudományi Társulat kiadásában  
megjelent:

# **A MINŐSÉGI CHEMIAI ANALIZIS MÓDSZEREI**

Irta:

**DR. SCHEITZ PÁL †**

műegyetemi adjunktus.

Átdolgozta és a II. kiadást sajtó alá rendezte

**DR. PLANK JENŐ**

műegyetemi magántanár.

**Kedvezményes ára a Társulat tagjai részére 6 pengő,  
bolti ára 10 pengő.**

---

A Kir. M. Természettudományi Társulat kiadásában  
megjelent:

**DR. VUK MIHÁLY**

**AZ ÉLELMISZEREK**

**CHEMIAI TECHNOLÓGIÁJA**

**Kedvezményes ára a Társulat tagjai részére 8 pengő,  
bolti ára 12 pengő.**



Magyar  
**CHEMIAI FOLYÓIRAT**

HAVI SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN  
**THAN KÁROLY**

KIADJA  
A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

**ILOSVAY LAJOS**  
BIZOTTSÁGI ELNÖK

**BUCHBÖCK GUSZTÁV**  
**SZARVASY IMRE**

**BUGARSZKY ISTVÁN**  
**VARGA JÓZSEF**  
**'SIGMOND ELEK**

**KARLOVSZKY GEYZA**  
**ZEMPLÉN GÉZA**

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

**PLANK JENŐ**

1927. JUNIUS

XXXIII. ÉVFOLYAM. 6. FÜZET

BUDAPEST  
KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1927.



## TARTALOM.

	Oldal
<i>Dr. Dubovitz Hugó:</i> Nagyon sötét (fekete) zsírok alkálifogyasztásának (sav- és elszappanosítási számának) meghatározása ... ..	81
— Bestimmung der Säure- und Verseifungszahl sehr dunkler Fette ... ..	83
<i>Schönwald Éva:</i> Nemelektrolitek hatása a hidrogén- és chlór-ion aktivizására (Vége) ... ..	83
— Einfluss verschiedener Nichtelectrolyte auf die Aktivität der Wasserstoff- und Chlorionen ... ..	85
<i>Lányi Béla:</i> Reakciókinetikai tanulmány az olajsav katalitikus hidrogénezéséről ... ..	85

## Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépeltessék le, lehetőleg a félv egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefelenyomatokat haladéktalanul javítsák ki, de átszővegezés nélkül.

Minden kézírathoz mellékelendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegen nyelvű kivonat.

A szerzők díjtalanul 25 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal, vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefelenyomatok: dr. Plank Jenő műegyetemi m. tanár címére (Budapest, I., Budafoki-út 8. sz., II. em.) küldendők.



## Nagyon sötét (fekete) zsírok alkálifogyasztásának (sav- és elszappanosítási számának meghatározása.

*Dr. Dubovitz Hugó-tól.*

Zsírok sav- és elszappanosítási számának meghatározása titrálással történik s így sötét zsírok esetén nem állapítható meg. Ha a zsír nem túlságosan sötét, a titráláshoz fenolftalein helyett alkálíkét vagy timolftaleint használhatunk, de sötétbarna vagy fekete zsíroknál ezek is cserben hagynak. A zsírok sav- és elszappanosítási számának azonban nagy gyakorlati és elméleti jelentősége van, gyakran éppen a legsötétebb zsírok esetében (pl. hulladékzsírok, szulfurált zsírok stb.), amikor jó sikerrel használhatjuk az alanti módszert. Az elszappanosítási szám meghatározására világosabb zsírok esetén a zsírt fölös mennyiségű alkoholos kálival főzzük, melynek egy részét a zsír elfogyasztja, fölöslegét visszatitráljuk. Az alább ismertetett módszer elve, hogy a zsírhoz a teljes elszappanosításhoz elégtelen mennyiségű lúgot adok s a *zsír fölöslegét* gravimetriáson visszamérem.

1. *Elszappanosítási szám.* E módszernél a lemért zsírhoz a teljes elszappanosításra elégtelen mennyiségű alkoholos kált adunk, forraljuk s az így részben elszappanosított zsírból az el nem szappanosított részt petroléterrel kioldjuk és *a)* ledestillálás után az el nem szappanosított zsír és el nem szappanosítható összegét lemérjük, a hiányzó zsírt a lúg fogyasztotta el, amiből az elszappanosítási szám kiszámítható. Vagy *b)* a lebecsátott vizes oldatot szárazra bepároljuk, vízben oldjuk, választótölcsérbe visszük s meg-savanyítva, a kivált zsírsavat petroléterrel kioldjuk, utóbbit ledestilláljuk és maradékát mérjük. E *b)* alatti módon megállapított elszappanosítási szám az *a)* alattinál kissé nagyobb, mert a leválasztott glicerín nincs tekintetbe véve. Az *a)* és *b)* adatai közti különbségből már megállapítható a savszám, ez azonban nem pontos érték.

2. *Savszám.* A lemért zsírt meleg alkoholban, amennyire lehet, oldjuk, lehűtjük és a szabad savak lekötésére a kb.  $n/2$  vizes káliból a szükségesnél valamivel többet adunk hozzá. Ha a lúg által nem kötött zsírt 1. *a)* vagy 1. *b)* módon meghatározzuk, a szabad savak százalékát ebből kiszámíthatjuk és az elszappanosítási szám tekintetbevételével a savszámot is.

3. *Eszterszám.* Az eszterszám az 1. és 2. adat különbsége, vagy megállapítjuk az 1. módszerrel az elszappanosítási számot, egy külön próbát teljesen elszappanosítunk és meghatározzuk a levált glicerín mennyiségét, mely az eszterszámmal arányos és az 1. szerint megállapított elszappanosítási számból levonva, kapjuk a savszámot.

Fenti megfontolásoknál némi hallgatag feltételünk volt, nevezetesen:

1. hogy a szabad zsírsav, illetőleg a lúg által kötött zsír azonos összetételű



az egész átlagos összetétellel és 2. hogy a zsírokban nincsenek laktonok és anhydridek, mert az ezek által okozott eszterszámot így nem lehet megállapítani. Az első feltételnek a legtöbb zsír megfelel, a 2. feltételnek a magasabb hőfoknak kitett vagy avas zsírok gyakran nem felelnek meg, tehát éppen a hulladékzsírok. Miután azonban legtöbbször a gliceridektől eredő eszterszám meghatározása a fontos: ez inkább előny, mert módot nyújt a laktonok és anhydridek megállapítására is.

A meghatározásokat a következő módon végezzük:

**Elszappanosítási szám.** A vizsgálandó zsírból 0.9—1.1 g-t pontosan lemérünk 150 cm<sup>3</sup>-es lombikba, 50 cm<sup>3</sup> oly alkoholos kálit adunk hozzá, mely literenként 2 g KOH-t tartalmaz és 1 óraig forraljuk visszacsepegtető hűtő alatt. Egyidejűleg egész hasonló módon, de zsír nélküli vakpróbában az 50 cm<sup>3</sup> alkoholos káli titerét is megállapítjuk. A részben elszappanosított zsírt quantitative áttöltjük egy választótölcsérbe, 10 cm<sup>3</sup> 10%-os kálium-chloridoldatot adunk hozzá, 40 cm<sup>3</sup> vizet, kb. 100 cm<sup>3</sup> petroléterrel utána öblítjük, petroléterrel háromszor egymásután kirázzuk, a petroléteres oldatokat egyesítve, kevés vízzel kimossuk, kis tölséren, melynek csúcsában néhány kalciumchloriddarabka van, mért lombikba szűrjük, a szűrt petroléterrel kimossuk, a petrolétert ledesztillálva, a maradékot szárítjuk, hűtjük és mérjük. A kísérleteket e módszerrel világos zsíroknál végeztem és titrálással ellenőriztem. Így 1.1965 g lemért pálmamagolajhoz adott 50 cm<sup>3</sup> alkoholos káli tartalmazott 0.09837 g KOH-t, a kirázott zsír mennyisége 0.7935 g. A 0.09837 g KOH lekötött tehát 1.1965 — 0.7935 = 0.4030 g zsírt. 0.4030 : 98.37 = 1 : X, X = 244.1. Ugyanez a pálmamagolaj titrálással 246.9 elszappanosítási számot mutatott. Egy elain gravimetriás elszappanosítási száma 194.4, a titrimetriás 196.8 volt stb.

**Savszám.** A várható savszám szerint 0.3—1 g zsírt pontosan lemérünk, nagy savszámnál többet, kis savszámnál kevesebbet, 50 cm<sup>3</sup> közömbösített 96%-os alkohollal felfőzzük, lehűtjük, kevés timolftalein oldatot adunk hozzá és annyi vizes félnormál káliklógot, míg az oldat széle lengetés közben kékes-feketének mutatkozik, mely lúgfölöslegnél még igen sötét zsíroknál is felismerhető. Innen kezdve ép úgy dolgozunk tovább, mint az elszappanosítási számnál. Így pl. fenti pálmamagolaj 96.07% petroléterrel kivonható részt adott s így 3.93 súlyrész 3.93 × 244.1 = 9.6 lúgott kötött, ez a savszám, mely titrálással 9.22 volt.

**Eszterszám.** Vagy az elszappanosítási szám és savszám különbségét vesszük, vagy közvetlenül állapítjuk meg. A várható eszterszám szerint 10—50 g zsírt, (mely kb. 1 g glicerint tartalmazzon), alkoholos kálival visszacsepegtető hűtő alatt elszappanosítunk, a szappanoldatot quantitative porcellántálba vesszük, beszáritjuk, kénsavval elbontjuk, a zsírsavat elfagyasztjuk, a glicerinvizet félretesszük, majd egyesítjük a zsírsav második kifőzéséből eredő mosóvízzel; ebből a glicerint a bichromatmódszerrel határozzuk meg.

Az itt ismertetett módszerek különféle hibákban szenvednek és így nem érik el a világos zsírok titrálásának pontosságát. Különösen az „el nem szappanosítható“ okozhat hibákat, mert erre a lúg nem hat s így az e módon kapott eredmény tulajdonképp csak az elszappanosítható részre vonatkozik. Ha az el nem szappanosítható mennyisége kevés, úgy a hiba kicsi, ha azonban 1%-nál nagyobb, úgy az el nem szappanosíthatót meg kell állapítani és számításba kell venni. Egész hasonló irányú hibát okoz a zsírban levő egyéb nem zsír is. E hibák ellenére is jelenleg ez az egyetlen



használható módszer nagyon sötét zsírok sav-, elszappanosítási és éterszámának, valamint közömbös zsír tartalmának megállapítására.

### Bestimmung der Säure- und Verseifungszahl sehr dunkler Fette.

Da die Bestimmung der Säure- und Verseifungszahl durch Titration geschieht, sind diese bei dunklen Fetten nicht bestimmbar. Während man bei der Bestimmung der Verseifungszahl zum Fett einen Alkaliüberschuss hinzugibt und diesen zurücktitriert, gibt Verfasser bei seiner Methode zum Alkali einen Fettüberschuss, schüttelt den nicht verseiften Teil des Fettes aus, wiegt denselben ab und berechnet daraus die Verseifungszahl und ähnlich auch die Säurezahl. Diese Methode, als gravimetrische, ist auch bei ganz schwarzen Fetten verwendbar.

Dr. Hugo Dubovitz.

## Nemelektrolitek hatása a hydrogen- és chlór-ion aktivitására.

Schönwald Évától.

(Vége.)

Az aktivitások fent közölt értékeiből számított disszociációs konstánsok a vezetőképességből számítottaknak többszörösei.<sup>1</sup> A számítást a következőképen végeztem:

$$K = \frac{A_H \cdot A_{Ac}}{A_{HAc}}$$

$A_{Ac}$ , a savmaradék-ion aktivitása, az elektroneutralitás tétele alapján számítható. Ugyanis organikus savat tartalmazó HCl-oldatban

$$A_H = A_{Cl} + A_{Ac} + A_{OH}$$

$A_{OH}$ , a hydroxyl-ion aktivitása, a többi ionok aktivitása mellett elhanyagolható. Tehát

$$A_{Ac} = A_H - A_{Cl}$$

$A_{HAc}$ -t, a nem disszociált sav aktivitását egyenlőnek tekintetem az oldott ecetsav koncentrációjával. Az így elkövetett hiba igen kicsi, egyrészt, mert az organikus savnak csak igen kis része disszociál, másrészt, mert a nem disszociált molekulák aktivitása ilyen híg HCl-oldatban a koncentrációval egyenlőnek tekinthető.

Az ily módon számított értékek:

$$\begin{aligned} K \text{ ecetsav} & \dots = 3.23 \cdot 10^{-4} \\ K \text{ propionsav} & \dots = 3.205 \cdot 10^{-4} \\ K \text{ vajsav} & \dots = 9.636 \cdot 10^{-4} \end{aligned}$$

A carbamid és a glykokoll a hydrogen-ion aktivitását igen nagy mértékben, a chlór-ionét kisebb mértékben csökkenti. Ez nyilvánvalóan arra

<sup>1</sup> Az eltérés oka valószínűleg az, hogy a savmaradék-ion kiszámítására használt képlet:  $A_{Ac} = A_H - A_{Cl}$  csak akkor érvényes, ha a hydrogen-ion és chlór-ion az ecetsavval nem, vagy egyenlő mértékben szolvatál. A kérdés az acetat-ion aktivitásának közvetlen meghatározása útján volna eldönthető.



vezethető vissza, hogy e vegyületek mint bázisok a hydrogen-ionnal komplex kationná egyesülnek, ami a szolvatációval analog folyamat és e komplex kationok részben a chlór-ionnal nem disszociált sók is képeznek, vagyis a chlór-ionok aktivitását is csökkentik.

Számítottam a carbamid és glykokoll disszociációs konstansát is.

$$K = \frac{A_B \cdot A_{OH}}{A_{BOH}}$$

$A_{OH}$ -t, az oldat hydroxyl-ion aktivitását a  $25^0$ -on érvényes

$$A_H \cdot A_{OH} = 1.44 \cdot 10^{-14}$$

összefüggésből számítottam,  $A_B$ -t, a bázisgyök aktivitását pedig az alábbi összefüggésből:

$$A_H + A_B = A_{Cl} + A_{OH}$$

$A_{OH}$  ebben az esetben is elhanyagolható, tehát

$$A_B = A_{Cl} - A_H$$

$A_{BOH}$ -t, a nem disszociált bázis aktivitását az előbbi megfontolás értelmében itt is annak koncentrációjával egyenlőnek tekintettem. Értéke, ha a bázis összkoncentrációját  $C$ -vel jelöljük,

$$A_{BOH} = C - A_B$$

Az ily módon számított értékek a carbamid-sók hydrolyzise, ill. a glykokoll vezetőképessége útján számított értékekkel közelítőleg egyeznek.

A méréseimből számított értékek:	Hydrolyzis ill. vezetőképességből számított értékek:
K carbamid . . . = $0.758 \cdot 10^{-14}$	$1.5 \cdot 10^{-14}$
K glykokoll . . . = $2.782 \cdot 10^{-12}$	$2.7 \cdot 10^{-12}$

Ha a chlór-ion aktivitásában beállott csökkenést ( $\Delta A_{Cl}$ ) nem disszociált sómolekulák, vagy chlór-ion-carbamid szolvát képződésével magyarázzuk, akkor  $A_{BOH} = C - A_B - \Delta A_{Cl}$  és a disszociációs konstansok értéke még  $1-2^0$ -al emelkedik, azaz

$$\begin{aligned} K \text{ carbamid} & \dots = 0.779 \cdot 10^{-14} \\ K \text{ glykokoll} & \dots = 2.866 \cdot 10^{-12} \end{aligned}$$

A nemelektrolyt-oldatok dielektromos állandója általában kisebb, mint a tiszta vízé. Ennek következtében az ionok aktivitása, Debye és Hückel<sup>1</sup> megfontolásai szerint, csökken, ha vizes oldatukban nemelektrolytot oldunk. A nemelektrolytok ezen szintén specifikus hatása tehát a szolvátképződés hatásához járul hozzá; aktivitáscsökkentő. Kivételt képez a carbamid. Harrington<sup>2</sup> mérései szerint ugyanis carbamid az oldószer dielektromos állandóját növeli. Carbamidnál tehát ezen hatás aktivitásnövelő.

\* \* \*

<sup>1</sup> Physik. Zeitschr. 24. 185. (1923.)

<sup>2</sup> Physik. Rev. 8. 581. (1916.)



Kísérleteimet a Budapesti Kir. Magyar Pázmány Péter Tudományegyetem III. számú Chemiai Intézetében végeztem. Az intézet igazgatójának, dr. Buchböck Gusztáv egyetemi ny. r. tanár úr ömértóságának ezúton is hálás köszönetemet fejezem ki azon állandó érdeklődésért és jóakarató támogatásért, melyben munkámat részesítette.

### Einfluß verschiedener Nichteлектроlyte auf die Aktivität der Wasserstoff- und Chlorionen

wurde durch potentiometrische Messungen untersucht. Die angewandten Stoffe waren: Alkohole, Aldehyd, Keton, Kohlenhydrate, schwache organische Säuren und Basen. Die Letztgenannten ausgenommen, welche die Ionaktivitäten vermindern, üben alle Stoffe eine vergrößernde Wirkung auf die Ionaktivitäten aus. Bei den meisten Stoffen ist diese Wirkung auf die Aktivität beider Ionenarten gleich gross. Bei den organischen Säuren, Aceton und Rohrzucker ist die Aktivität der Wasserstoffionen grösser, als die der Chlorionen. Die aktivitätsvergrößernde Wirkung gleichartiger Verbindungen wächst mit dem Molekulargewicht. Dies kann bei den einwertigen und mehrwertigen Alkoholen und bei den organischen Säuren beobachtet werden. Die organischen Basen vermindern die Ionaktivitäten, und zwar die der Wasserstoffionen stärker als die der Chlorionen.

Diese Erscheinungen können durch die dehydratisierende und solvatisierende Wirkung der Nichteлектроlyte erklärt werden. Da diese in isosmotischer Konzentration angewandt wurden, ist ihre dehydratisierende, aktivitätsvergrößernde Wirkung gleich gross. Durch die Bildung von Ion-Nichteлектроlyt-Solvaten wird diese Wirkung bei den verschiedenen Stoffen in verschiedenem Masse kompensiert. Die Solvation vermindert sich mit wachsendem Molekulargewicht. Bei den Basen kann die Verminderung der Ionaktivitäten auf die Bildung komplexer Kationen und nicht dissoziierender Salze zurückgeführt werden.

Eva Schönwald.

## Reakciókinetikai tanulmány az olajsav katalitikus hidrogénezéséről.

Irta: Lányi Béla.

### 1. Bevezetés.

Zsírsavak és zsírok (olajok) katalitikus hidrogénezése az ipar szempontjából megoldott feladatnak tekinthető. Megfelelő nagyipari berendezésekkel sikerült a hidrogénezés reakcióidejét eléggé leszállítani és aránylag olcsón előállított hidrogénnel és célszerűen készített katalizátorok alkalmazásával a folyamatot gazdaságilag jól kihasználni.

A hidrogénezésre vonatkozó nagy irodalomnak egy része főleg szabadalmi kérdések érdekében készült és ezért többnyire a katalizátor anyagi megváltozásának problémáival foglalkozik, a reakció kinetikai viszonyait tanulmányozó munka jóval kevesebb.

Erdmann, Bedford,<sup>1</sup> Meigen, Bartels,<sup>2</sup> Normann,<sup>3</sup> Fokin<sup>4</sup> vizsgálatai szabadalmi érdekekre vonatkoznak és merőben ellentétes következtetéseket dobnak felszínre.

<sup>1</sup> F. Bedford és E. Erdmann: Journ. f. prakt. Chemie (2) 87. 425—455. lap.

<sup>2</sup> W. Meigen és G. Bartels: Journ. f. prakt. Chemie (2) 89. 290—301. lap.

<sup>3</sup> Normann DRP 141029, 1902 augusztus.

<sup>4</sup> Fokin: Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 276. lap.



Normann<sup>1</sup> kimondottan fémeknek katalitikus hatását vette alapul szabadalma számára (Sabatier és Senderens kísérletei), míg Erdmann és Bedford a reakciót nikkel-szuboxidok hatásának tulajdonítják, bár későbbi munkájában Erdmann,<sup>2</sup> Fokin-nal egyértelműen status nasc. keletkező nikkelhidrür közreműködésére is gondol.

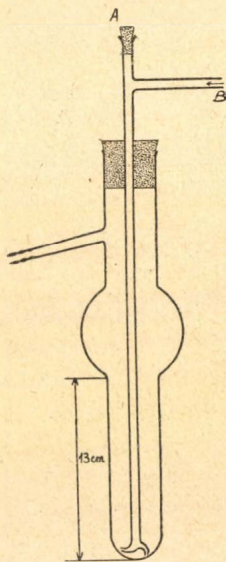
Armstrong és Hilditsch<sup>3</sup> gyapotmagolajat hidrogéneztek nikkellel és mérték az abszorbeált hidrogénnek az időhöz való viszonyát; megállapításuk szerint a reakciógörbék olyanféle reakciót ábrázolnak, ahol az egyik aktiv anyag koncentrációja állandó.

Ezekkel ellentétben R. Thomas<sup>4</sup> (olivaolajat és fémes nikkelt használva) azt találja, hogy az unimolekuláris reakciókra érvényes összefüggés, úgy ahogyan azt Fokin is észlelte, erre a reakcióra is alkalmazható.

Palmaer-rel<sup>5</sup> együtt azt véli, hogy a katalizátor infravörös sugárzásának hatására megy végbe a reakció, úgy ahogyan Niel R. Dhar, W. Cudmore, Lewis stb. a Journ. Chem. Soc. London folyóiratban megjelent munkáikban a katalízis teoriáját magyarázzák.

Józsa<sup>6</sup> különféle katalizátorok tulajdonságait vizsgálja, főként abból a szempontból, hogyan változik a hidrogénezés menete a katalizátor felületével kapcsolatosan és miképpen viselkednek különböző katalizátorok különböző hordozó felületen.

Az én vizsgálataim célja a különféle katalizátorokkal végzett hidrogénezés reakció kinetikájának felderítése, kapcsolatosan módszer kidolgozásával különféle katalizátorok összehasonlítására.



1. ábra.

## 2. A kísérletek kivitele.

Próbálgatások után technikai tisztaságú olajsavat választottam telítés céljaira, több módon készített nikkel és vegyületeit használva katalizátornak.

Hidrogént elektrolitikusan fejlesztettem saját szerkesztésű cellában, segédkatódos módszer szerint. Az így nyert hidrogén elszíntelenített indigó-oldatban sokszor félóra mulva sem okozott kékes színeződést, ami azt mutatja, hogy 0.00—0.08%-ig tartalmaz oxigénzennyezést, melyet tökéletes eltávolítás miatt kapillárisban égettem el. A teljesen tiszta, száraz hidrogén az előmelegítőbe került, ahol kb. 20°-kal magasabbra hevítettem, mint a reakciótér hőmérséklete volt.

A reakcióedény légfürdőben állott, a telítendő olajsavba higanyhőmérő merült. Kapilláris pipettával vettem a próbákat A-nál, mialatt a reakciótér levegőtől mentes maradt. (1. ábra.)

<sup>1</sup> ... 3. alatti idézet, valamint Normann és Pungs, Chem. Ztg., 30. 29—31. lap. Normann: Seifensieder-Ztg. 42. 657. lap.

<sup>2</sup> Erdmann: Journ. f. prakt. Chemie (2) 91. 469—506. lap.

<sup>3</sup> Armstrong és Hilditsch: Proc. Royal Soc. Serie A. 96. 137—146. lap.

<sup>4</sup> R. Thomas: Journ. Soc. Chem. Ind. 39. 10—18. lap.

<sup>5</sup> Palmaer: Proc. Royal Soc. Serie A. 99. Centralblatt 1921. I. 392. lap és 1921. III. 1388. lap.

<sup>6</sup> Józsa: Műsz. doktori értekezés. Budapest, 1926.



A reakciókeveréken átbuborékoló hidrogénfelesleget léghűtő gyanánt működő üvegcső közbebeiktatásával (zsírsavgőzök felfogására) klórkalciumos U-csővön vezettem át, hogy a reakciókeverékből távozó vízgőzöket felfoghasam, majd pedig higanyzáron keresztül (3 mm Hg-oszlop) a szabad levegőbe juttattam.

Az összes itt leírt kísérletek az 1. ábrán feltüntetett méretű üveg-edényben történtek és állandó hidrogén-sebességre vonatkoznak, amit az elektrolitos cella elé kapcsolt ampermérő beállításával és a hidrogénfejlesztőben megfelelő magasságú lúgoszlop állandó hidrosztatikai nyomásával sikerült biztosítanom.

Az átalakuló olajsav koncentrációváltozását — időnként kivett mintákból — Wollny-féle refraktométerrel észleltem,<sup>1</sup> melynek egyes adatait jódszám-meghatározással ellenőriztem. Refrakciót 60°-on mértem, a % -os összetételt 0.5%-on belül kapom, ha grafikus interpolációt használok, ami elegendő pontosság, tekintve, hogy a reakciókeverék hőmérsékletét 270°-on  $\pm 5^\circ$ -ig, 250°-on  $\pm 3^\circ$ -ig tudtam állandóan tartani.

### 3. A heterogén katalitikus reakciókról általában.

Heterogén katalitikus reakciónál Nernst feltételezi, hogy általánosságban kétféle katalizátorral dolgozhatunk. Az egyik olyan, hogy felületén lejátszódó kémiai reakció gyakorlati szempontból végtelen rövid idő alatt végbemegy, a másik fajtának pedig bizonyos véges időre van szüksége ahhoz, hogy a felületén valamely kémiai reakció sebességét meggyorsítsa. A katalizátor e két fajtáját a kísérletek alapján külön kell meghatározni és működésüket ilyen értelemben igazolni.

Az egész heterogén rendszerben egyidejűleg történő folyamatokra makroszkopikusnak nevezhető kémiai vagy fizikai vizsgálatból következtetünk, ugyanis a koncentrációváltozások meghatározására szolgáló módszerekkel a diffúzió eredményeképpen észlelhető megfigyelések az egész reakciókeverékre vonatkoznak, — átlagos értékűek, — mert a felülethez, ahol a kémiai reakció tényleg lejátszódik, nem férhetünk hozzá.

Homogén közegben lefolyó unimolekuláris kémiai reakcióban a tömeghatás törvénye értelmében a reakciósebességre

$$v = \frac{dx}{dt} = -\frac{dy}{dt} = k(a-x) = k \cdot y \quad \dots \quad 1)$$

összefüggés érvényes, ahol  $dx$  a reakció folyamán keletkezett anyag,  $dy$  a kiindulási anyag koncentrációváltozása  $dt$  idő alatt, ha a kiindulási anyag koncentrációja  $t=0$  időben  $y=a$  volt és  $t$  idő múlva  $(a-x)=y$ -ra csökkent,  $k$  pedig a reakciósebesség állandója.

Ez az összefüggés tág határokon belül érvényes bizonyos fajta homogén közegben végbemenő katalitikus folyamatokra is.

Heterogén katalitikus reakciókra vonatkozólag Nernst az 1) alatti összefüggést úgy módosítja, hogy  $k$  állandót a diffúzió sebességétől és a katalizátor felületétől függő állandóval kombinálja, azaz

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D}{d} (a-x) \quad \dots \quad 2)$$

<sup>1</sup> Somogyi: Katalitikusan hidrogénnel telített zsírok és olajok vizsgálata.







IV. csoport *nikkelkarbonát* magában a reakcióhoz előkészített olajsavban, a reakció hőmérsékletén megbontva.

V. csoport *nikkelformiát* előbbi módon az olajsavban megbontva.

VI. csoport *finoman szitált nikkelformiátból kiindulva* az anyagot III/b) alatti módon oxiddá alakítottam, melyet hidrogénáramban 240—260 fokon a reakcióedényben tökéletesen redukáltam és ezután levegőtől mentesített olajsavval reakcióra előkészítettem.

VII. csoport  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  a reakciótérben elbontva.

VIII. csoport *különféle*, az előzőekben tárgyalt módon előállított réz- és vasvegyületekből készített katalizátoranyagok.

### 5. Előkísérleteknél nyert tapasztalatok.

Előkísérletekből, mint az várható is volt, kitűnt, hogy az olajsav koncentrációja az idő folyamán fordított arányában csökken az alkalmazott katalizátor mennyiségével, az időegységben áthajtott hidrogén mennyiségével és a használt hidrogénezési hőfokkal.

A koncentráció csökkenésének összeható tényezőit függvények alakjában fejezhetjük ki, ha  $y$ -nal jelöljük valamely  $t$  időhöz tartozó olajsavkoncentrációt, akkor

$y = f_1(t)$  ... függvénye az időnek,

$y = f_2(a)$  ... a  $t = 0$  pillanatban jelenlevő koncentrációnak,

$y = f_3(p)$  ... a katalizátor anyagi minőségétől függő állandónak,

$y = f_4(F)$  ... a rendszer szabad energiájának,

$y = f_5(T)$  ... az izothermikus reakció abszolút hőmérsékletének,

$y = f_6(C)$  ... a katalizátor  $g$ -okban mért,  $a$ -ra vonatkoztatott koncentrációjának,

$y = f_7(c)$  ... a katalizátor aktív koncentrációjának,

$y = f_8(D)$  ... a felülettől, a keveréstől és hőfoktól függő diffúziósebességnek, valamint

$y = f_9(H)$  ... a hidrogén aktív koncentrációjának.

A sok függvény miatt, melyek a reakció törvényszerűségét szabályozzák, előre láthatjuk, hogy a bonyolult összefüggést — melyet az észlelési adatokból szerkesztett  $y$  görbe, mint a  $t$  függvénye ábrázol — nehéz lesz általános formában megtalálni és különösen nehezé teszi a vizsgálatot, ha a katalizátor kémiai változást szenved a folyamat alatt. Ilyen módon viselkedik a nikkeloxidokból készített kontakt anyag, mely a reakció alatt részben fémes nikkellé redukálódik.

Kísérleteim folyamán igyekeztem a felsorolt függvények közül (melyeknek legtöbbje nem független egymástól) néhányat a kísérleti körülmények megszabásával úgy megválasztani, hogy hatásuk legalább megközelítőleg egy bizonyos módon készített katalizátoranyagra jutó kísérleti sorozatban ugyanaz legyen, amit a következőképen értem el:

a) A kiindulási anyag, olajsav, melynek koncentrációja minden kísérlet kezdőpontjában 100 g volt.

b) A hidrogénkoncentrációt (gyakorlatilag) állandóan tartottam, úgy hogy állandó sebességű áramban vezettem keresztül a reakciókeveréken.



Ilyenkor a hidrogén diszpergeálódási foka csak a reakciókeverék hőmérsékletétől függ,

c) és a keverési viszonyoktól függő diffúziós viszonyok, minthogy az átbuborékoló gáz keveri az anyagot, szintén csak a hőmérséklettől függenek, ha

d) a katalizátoranyag makroszkópikus koncentrációját — előzetes próbálgatással — úgy választom, hogy annak további növelése  $y$  görbe menetére a legmagasabb ( $270^{\circ}$ ) alkalmazott hőfoknál sem legyen befolyással. A katalizátornak 100 g olajsavra eső g-okban kifejezett legkisebb mennyiségét, mely  $270^{\circ}$ -on az  $y=f_1(t)$  görbét már nem változtatja, „határkoncentráció“-nak nevezhetjük. Jelöljük  $C_h$ -val.

$C_h$  értéke különböző módon előállított katalizátoranyagoknál és különböző hidrogénáramlási sebességnél különböző lehet, nagyságát esetről-esetre kell meghatározni, egy bizonyos alakú és nagyságú reakcióedényben.

$C_h$  értékű katalizátormennyiséggel dolgozva az előbb említett függvény-csoportokra vonatkozólag további lényeges egyszerűsítés érhető el.

e) Az aktív katalizátor koncentrációja arányos a makroszkópikus koncentrációval, azaz  $c = \alpha \cdot C_h$ . Az egyforma módon készített, ugyanazon charge-ból vett kontaktanyagnál az egész felület nagysága állandó, valamennyi  $T_1, T_2 \dots$  hőmérsékleten lefolytatott reakcióban, mert  $C_h = \text{konst.}$ ,  $\alpha$  arányossági tényező pedig a különböző hőmérsékletekhez tartozó hidrogén-diszperzió fokától függ, mely egyúttal megszabja a különféle hőmérsékletekhez tartozó hidrogénnek reakcióra alkalmas mennyiségét is. Itt el kell tekintenünk a katalizátor lassú zsugorodásától, mely  $c$  értékét csökkenti azáltal, hogy  $C_h$  grammnyi katalizátor a reakció alatt a magas hőfok behatására felületének nagyságát változtathatja.

Alacsony hőfokon ( $250-270^{\circ}$  körül) ez a hatás gyakorlati szempontból elhanyagolható.

f) A diffúzió sebessége, minthogy a felület és az átbuborékoltatott hidrogén mennyisége állandó, szintén csak a hőmérséklettől fog függeni.

g)  $C_h$  koncentrációban alkalmazva a katalizátort, gyakorlati szempontból a maximális aktív koncentrációt érjük el, mely adott keverési sebesség és a reakciókeverékben diszpergeált hidrogén koncentrációja mellett a reakciónak bizonyos meghatározott előrehaladást biztosít.

Az összes vizsgálatokat ugyanazon reakcióedényben ugyanazon hőfokon végezve, 100 g olajsavat választva kezdeti koncentrációnak,  $C_h$  koncentrációjú katalizátorral a kísérletekben függetleníthetjük magunkat a kezdeti koncentráció, (a) a szabadenergia, (F) a hőmérséklet (T) behatásaitól, minthogy ezek a tényezők minden kísérletben azonosak lesznek.

Esetleges változást szenvedhet a katalizátor aktív koncentrációja, ha a felületeken a reakció alatt a katalizátor is kémiai vagy fizikai változásokat szenved. Ez az eset azonban csak kevéssé fogja befolyásolni a felületről, keveréstől függő diffúzió hatását, melynek következménye, hogy az olajsavból nyert sztearinsav kikerül a felület közeléből a reakciótér többi részébe és itt az általunk lemérhető koncentrációváltozást hozza létre. Ezen a módon tehát legalább is gyakorlati szempontból  $y=f_s(D)$  és  $y=f_o(H)$  állandóságát is biztosítottuk.

## 6. A határkoncentráció megállapítása.

Az első táblázat kísérleti adataiból látható a határkoncentráció megállapításának módja.



A IV. és V. csoport katalizátorait a határkoncentrációra vonatkozó kísérletből ki kellett zárnom, mert nagymennyiségű gázfejlődés miatt a reakciókeverék kihabzik az edényből. Ugyancsak el kellett tekintenem a  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  határkoncentrációjának meghatározásától egyrészt az erős habzás, másrészt megfelelő adagoló készülék hiánya miatt. A VIII. csoport katalizátorai pedig nem voltak eléggé hatásosak, úgy hogy egy vizsgálat 20 óránál is tovább tartana, technikailag sem olyan fontosak, mint a nikkel és vegyületei.

Az I. táblázatban C jelenti 100 g olajsavra eső katalizátor g-jainak a számát, az alatta lévő oszlopban pedig a próbavétel időpontja és a próbának megmért olajsav százaléktartalma olvasható le. A különböző katalizátor-koncentrációkhoz tartozó y görbéket, mint az idő függvényét megrajzolva, megtudhatjuk, hogy hány gramm az a legkisebb katalizátormennyiség melynek megnövelése y görbe helyzetét az illető kísérleti hőmérsékleten már nem változtatja.

Grafikon szerkesztésénél tekintetbe vettem, hogy a reakciókeverék hőfokát csak  $\pm 5^\circ$ -ig tudtam állandóan tartani, ezért 1 $^\circ$ -ot 1 mm-nek az ordinátán, 1 órát pedig 10 mm-nek az abszcisszán mértem fel. A grafikon „érzékenysége” így fedi a kísérleti körülmények által elérhető pontosságot.

### I. TÁBLÁZAT.

A határkoncentráció megállapítása.

6 liter/óra hidrogén áramban, 270 C $^\circ$ -on.

1/a katalizátor.

C = 5 g			C = 10 g			C = 15 g			C = 18 g		
idő		%	idő		%	idő		%	idő		%
óra	perc		óra	perc		óra	perc		óra	perc	
0	0	100·0	0	0	100·0	0	0	100·0	0	0	100·0
1	50	84·0	2	30	66·5	1	50	62·5	2	0	58·0
3	15	75·2	5	10	39·9	4	15	33·0	4	0	30·1
6	0	60·3	9	0	17·5	6	15	16·5	7	0	14·2
9	30	42·5	10	20	12·8	8	30	7·0			
12	30	30·4	13	20	5·1	10	0	3·2			
16	0	17·0	15	0	2·5	14	0	0·2			
			16	0	2·0						

C = 20 g			C = 23 g		
idő		%	idő		%
óra	perc		óra	perc	
0	0	100·0	0	0	100·0
1	30	64·0	2	30	45·5
3	50	30·1	4	30	23·5
5	45	14·9	9	0	2·5
8	30	4·0	12	0	0·5
12	0	0·8			



*I/b katalizátor.*

C = 15 g			C = 18 g			C = 20 g			C = 17 g		
i d ő		o/o	i d ő		o/o	i d ő		o/o	i d ő		o/o
óra	perc		óra	perc		óra	perc		óra	perc	
0	0	100·0	0	0	100·0	0	0	100·0	0	0	100·0
3	0	56·0	2	50	48·1	3	30	40·6	1	45	67·3
5	0	34·0	6	20	16·3	5	20	22·4	4	20	33·0
7	20	16·1	8	30	6·1				6	15	17·9
11	0	3·2	12	0	1·2				10	0	3·6

*II/a katalizátor.*

C = 22 g			C = 24 g			C = 26 g		
i d ő		o/o	i d ő		o/o	i d ő		o/o
óra	perc		óra	perc		óra	perc	
0	0	100·0	0	0	100·0	0	0	100·0
3	10	59·1	2	30	63·3	3	0	55·4
6	25	30·9	4	20	40·1	6	0	29·0
9	0	16·5	7	0	24·0	9	0	14·3
13	0	6·2	10	0	10·3	13	30	4·2
16	0	5·0				17	0	2·0

*II/b katalizátor.*

C = 20 g			C = 22 g			C = 23 g		
i d ő		o/o	i d ő		o/o	i d ő		o/o
óra	perc		óra	perc		óra	perc	
0	0	100·0	0	0	100·0	0	0	100·0
2	30	64·3	1	15	76·5	3	0	50·6
5	30	34·0	4	50	34·5	4	50	32·5
7	0	23·1	7	0	20·0	8	10	12·1
9	0	12·7				11	0	4·5
						14	0	2·0

*III/a katalizátor.*

C = 15 g			C = 17 g			C = 20 g		
i d ő		o/o	i d ő		o/o	i d ő		o/o
óra	perc		óra	perc		óra	perc	
0	0	100·0	0	0	100·0	0	0	100·0
2	30	66·5	2	30	63·1	1	15	78·3
4	50	40·2	5	0	36·0	4	20	39·9
6	30	27·0	7	20	18·5	6	15	24·5
8	20	15·6	12	0	3·0	8	0	13·5
11	30	4·3				10	0	5·0



III/b katalizátor.

C = 10 g			C = 13 g			C = 15 g		
id $\delta$		%	id $\delta$		%	id $\delta$		%
óra	perc		óra	perc		óra	perc	
0	0	100·0	0	0	100·0	0	0	100·0
2	30	71·5	1	30	81·5	2	40	68·0
5	0	41·0	4	40	39·4	5	0	37·2
8	0	15·1	8	0	10·9	7	50	11·0
10	30	5·5	10	30	2·2	11	30	1·2
			12	0	1·1	12	30	0·8

## VI. katalizátor.

C = 9 g			C = 13 g			C = 14 g		
i d ō		0/0	i d ō		0/0	i d ō		0/0
óra	perc		óra	perc		óra	perc	
0	0	100·0	0	0	100·0	0	0	100·0
2	0	50·5	3	0	29·0	1	30	53·5
4	30	21·4	6	0	9·2	3	30	20·5
8	0	7·1	6	30	7·0	6	15	7·4
10	20	3·0	9	0	4·1	10	15	3·0
			11	10	2·1	11	50	1·3

A második táblázat a különböző katalizátorok határkoncentrációit tünteti fel, alatta a kísérleti adatokból szerkesztéssel nyert  $y$  és  $\log \frac{a}{y}$  görbék pontjait egész számú órákra vonatkoztatva. Az adatokat itt egész  $0/0$ -okra kerekítettem; ezt az említett méretű grafikon alapján jó áttekinthetőség kedvéért célszerűen tehetjük anélkül, hogy ezáltal a kísérleti hibahatárokon kívül eső változás történnék  $y$  görbe menetén.

## II. TÁBLÁZAT.

A határkoncentrációra jellemző görbék 270<sup>0</sup>-on.

6 liter/óra hidrogénáramban.

[illegible]

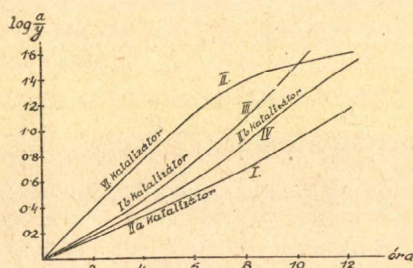


Idő	III/a		III/b		VI.	
	$C_h = 16.0 \text{ g}$		$C_h = 14.0 \text{ g}$		$C_h = 13.0 \text{ g}$	
	y %	$\log \frac{a}{y}$	y %	$\log \frac{a}{y}$	y %	$\log \frac{a}{y}$
0 óra	100.0	0.000	100.0	0.000	100.0	0.000
2 "	71.0	0.150	75.0	0.126	40.0	0.399
4 "	47.0	0.328	51.0	0.292	17.0	0.770
6 "	28.0	0.554	25.0	0.602	7.0	1.156
8 "	16.0	0.796	10.0	1.000	4.0	1.398
10 "	8.0	1.097	3.0	1.52	3.0	1.52
12 "	3.0	1.52				
14 "						

A második táblázat alapján megrajzoltam néhány jellegzetes  $\log \frac{a}{y} = f(t)$  függvényt, hogy az 1., 2., 3. alatt tárgyalt egyenletek segítségével a reakciót értelmezni lehessen.

A 2. rajzból látható, hogy  $\log \frac{a}{y}$  értékek a katalizátor anyagára nézve jellemzően változnak.

Abban az esetben, ha  $\log \frac{a}{y}$  értékei egyenest adnak, akkor  $y = f_1(t)$



2. ábra.

függvény a monomolekuláris időtörvény által megszabott logaritmikus görbe, mert akkor

$$k \cdot t = \log \frac{a}{y}$$

ahol  $k$  állandó megfelel a homogén közegben végbemenő reakciósebességi állandónak, mikor  $y$ -ra nézve az

$$y = a \cdot e^{-k \cdot t}$$

összefüggés áll fenn, ahol  $a$  kezdeti koncentráció (100% olajsav),  $y$  pedig valamely  $t$  időben jelenlévő olajsav %-os koncentrációja.

Ez az egyszerű eset, melyet Fokin<sup>1</sup> talált a hidrogénezésre vonatkozólag, aránylag ritkán fordul elő.

A tapasztalat azt mutatja, hogy  $\log \frac{a}{y}$  mint az idő függvénye általában négy alakban jelenik meg. Találunk a görbék között olyanokat,

- I. melyek közelítőleg egyenesek,
- II. melyek állandóan csökkenő hajlásszöget mutatnak,
- III. melyek állandóan emelkedő hajlásszöget mutatnak,
- IV. melyeknek inflexiós pontjuk van. (L. a négy görbetypest a 2. rajzon.)

Az I. típusú görbe azt a benyomást kelti, hogy a reakció sebessége mindig csak az épen jelenlévő olajsav koncentrációjával arányos ( $-\frac{dy}{dt} = k \cdot y$ ),

<sup>1</sup> Fokin: Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 276. lap.



mintha a katalizátor az egész reakció alatt állandó reakciógyorsító hatást fejtene ki, míg a

II. típusú görbénél, mintha a katalizátor veszítene hatóképességéből, ha itt is, mint az I. esetenél, elfogadjuk az arányos koncentráció hatásából következtethető szabályszerűséget. Ez az a folyamat, melyet Ostwald szerint a katalizátor elmergeződésének mondunk.

A III. típusú görbénél úgy látszik, mintha a katalizátor hatóképessége növekednék (autokatalízis).

A IV. típusú görbénél egyelőre az előző három hatásnak valamelyes összeműködését tételezhetjük fel.

A négy görbetípus további vizsgálatára, melyben főként a katalizátor anyagi minőségének a hidrogénezés görbéjére vonatkozó hatásait akartam kideríteni, a következő kísérleteket végeztem:

A határkoncentrációban alkalmazott katalizátorral egymásután több reakciót végeztem, úgy hogy a már használt kontakt anyaggal, levegőt gondosan kizárva, friss olajsavat hidrogéneztem a következő módon:

Az először frissen használt  $C_h$  koncentrációjú katalizátorral közel 1—2%-ra hidrogéneztem a reakciókeveréket, azután ülepedni hagytam a katalizátort, a felette levő 98—99% sztearinsavat tartalmazó keveréket lepipettázva, a katalizátort 4—5-ször levegőtől mentesített olajsavval, 40—50°-on a reakcióedényben, levegőtől kizárva, kimostam. Újbóli feltöltéssel ismét előállítottam a kezdetbeni  $C_h$  grammnyi katalizátorra jutó 100 g-os olajsavkoncentrációt és ismét telítettem az olajsavat.

Ilyenmódon folytattam le sorozatos kísérleteket ugyanazzal a katalizátor- anyaggal és vizsgáltam y görbének, valamint  $\log \frac{a}{y}$ -nak a változását, mint az idő függvényét.

### III. TÁBLÁZAT.

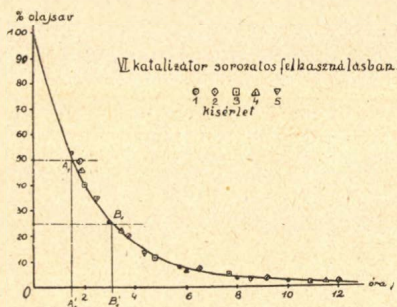
I.			II.			III.			IV.			V.		
h			i			d			r			o		
g			é			n			e			z		
é			s											
idő			idő			idő			idő			idő		
óra	perc	%	óra	perc	%	óra	perc	%	óra	perc	%	óra	perc	%
0	0	100.0	0	0	100.0	0	0	100.0	0	0	100.0	0	0	100.0
1	30	52.5	1	45	49.8	2	0	40.2	1	50	46.0	2	30	35.0
3	0	25.7	3	45	20.1	4	45	11.5	3	30	22.1	4	20	13.5
5	45	8.0	6	30	7.2	7	40	5.0	6	0	6.1	8	30	3.5
8	0	3.0	9	10	3.1	10	50	1.8	11	30	2.1			
10	0	2.5	12	0	2.0									

Mérhető vízmennyiség nincs.

Harmadik táblázat mutatja a VI. katalizátorral végzett sorozatos kísérleteket, a 3. rajz pedig a kísérleti adatok alapján megrajzolt y görbét. A viszonyok a fémes nikkel alkalmazásával látszottak legegyszerűbbeknek, mert az alacsony hőmérsékleten előállított fémes nikkel a határkoncentráció megállapítására vonatkozó kísérletekben vizet nem adott le, nikkel-oleát vagy sztearát pedig számbavehető mennyiségben nem észlelhető, tehát ez a fajta katalizátor lényeges, kimutatható anyagi változást nem szenved.



A táblázat és a belőle szerkesztett rajz azt mutatja, hogy öt kísérleten át a reakció menete változatlanul megtartotta a második táblázatban a VI.



3. ábra.

számú katalizátorra jellemző alakot, a kísérletek középértékei itt is fedik az ott kijelölt  $y = f_1(t)$ , illetőleg a  $\log \frac{a}{y} = f(t)$  görbét. (2. rajz.) Az öt reakcióban mérhető vízmennyiség nem keletkezett, ami természetes, mert nincsenek a reakciókeveréknek olyan összetevői, melyek víz keletkezése közben reagálnának;  $\log \frac{a}{y}$  görbe folytonosan csökkenő hajlásszöget mutat.

Nikkeloxid-katalizátorokkal hasonló kísérleteket végezve, az  $y$  és  $\log \frac{a}{y}$

$\frac{a}{y}$  görbéknek bizonyos szabályos eltolódását figyelhetjük meg, mely a katalizátor készítése módjától függ.

A negyedik táblázat mutatja az I/b és III/b katalizátorok működését folytatólagos felhasználásban, a 4. rajzban pedig láthatjuk az  $y$  és  $\log \frac{a}{y}$  görbék változását.

#### IV. TÁBLÁZAT.

Nikkeloxid-katalizátorok folytatólagos felhasználásban.

##### a) Észlelési adatok.

##### I/b katalizátor.

1			2			3			4		
h l d r o g é n e z é s											
idő		o/o	idő		o/o	idő		o/o	idő		o/o
óra	perc		óra	perc		óra	perc		óra	perc	
0	0	100·0	0	0	100·0	0	0	100·0	0	0	100·0
1	40	66·0	1	30	61·0	1	30	56·0	1	20	63·5
3	20	43·1	3	30	32·5	3	0	31·0	3	0	29·5
5	10	26·0	5	50	12·0	5	10	14·0	4	10	18·0
5	50	19·5	8	10	5·0	7	30	5·5	6	30	8·0
7	45	8·0				9	0	3·2			
9	30	6·0									
12	0	2·0									

(Vége következik.)



## Kivonat a szakosztályok ügyrendjéből.

### II. A szakosztályok tagjai.

7. A szakosztályoknak vannak:

- a) rendes,
- b) rendkívüli és
- c) vendégtagjai.

8. Valamely szakosztálynak *rendes* tagja a Természettud. Társulat minden fővárosi és vidéki tagja lehet, aki *ebbeli óhaját* a szakosztály *elnökénél* vagy *jegyzőjénél* bejelenti.

9. Valamely szakosztály rendkívüli tagjai lehetnek:

- a) Más szakosztály tagjai,
- b) Az osztályülések iránt érdeklődő nem társulati tagok, akik a szaküléseken való részvételüket két rendes tag útján

a szakosztály elnökénél vagy jegyzőjénél minden év elején bejelentik.

10. Egy szakosztályi ülés vendége lehet minden érdeklődő, kit valamely rendes tag arra az ülésre bevezet.

11. A rendes tagok jogai

- a) Az osztályüléseken jelen lehetnek,
- b) Az aktív és passzív választási jog,
- c) Előadásokat tarthatnak,
- d) Az előadásokhoz hozzászólhatnak,
- e) A szakosztály céljaira vezető indítványokat tehetnek.

12. A rendkívüli és vendégtagok jogai a megelőző 11 §. b) és e) pontja alatt említett jog kivételeivel ugyanazok.

## Kivonat a chemiai szakosztály ügyrendjéből.

### Az előadások rendje.

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tízennégy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

18. Vidéki tagok, akik dolgozataikat felolvasatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki e dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendes tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás rend-

szerint fél óránál tovább nem tarthat. Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kíváncsinos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

20. Minden előadó köteles előadásának tömött rövidséggel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén, vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék.



A Kir. M. Természettudományi Társulat kiadásában  
megjelent:

# **A MINŐSÉGI** **CHEMIAI ANALIZIS** **MÓDSZEREI**

Írta:

**DR. SCHEITZ PÁL †**

műegyetemi adjunktus.

Átdolgozta és a II. kiadást sajtó alá rendezte

**DR. PLANK JENŐ**

műegyetemi magántanár.

**Kedvezményes ára a Társulat tagjai részére 6 pengő,  
bolti ára 10 pengő.**

---

A Kir. M. Természettudományi Társulat kiadásában  
megjelent:

**DR. VUK MIHÁLY**

**AZ ÉLELMISZEREK**

**CHEMIAI TECHNOLÓGIÁJA**

**Kedvezményes ára a Társulat tagjai részére 8 pengő,  
bolti ára 12 pengő.**



Bk

# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN  
THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

ILOSVAY LAJOS

BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV  
SZARVASY IMRE

BUGARSZKY ISTVÁN  
VARGA JÓZSEF  
'SIGMOND ELEK

KARLOVSZKY GEYZA  
ZEMPLÉN GÉZA

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1927. JULIUS

XXXIII. ÉVFOLYAM. 7. FÜZET

BUDAPEST

KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1927.



## TARTALOM.

---

	Oldal
<i>Dr. Szarvasy Imre:</i> A fémek fényérzékenysége ... ..	97
— Die Lichtempfindung der Metalle.. ... ..	103
<i>Lányi Béla:</i> Reakciókinetikai tanulmány az olajsav katalitikus hidrogénezéséről (Vége) ... ..	104
— Reaktionskinetische Versuche bei Hydrierung der Ölsäure ...	109
<i>Lányi Kálmán:</i> A jód és jódot barna színnel oldó anyagok egyensúlya ..	110

---

### Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépeltessék le, lehetőleg a félív egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefelenyomatokat haladéktalanul javítsák ki, de átszővegezés nélkül.

Minden kézirathoz mellékelendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegen nyelvű kivonat.

A szerzők díjtalanul 25 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal, vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefelenyomatok: dr. P l a n k J e n ő műegyetemi m. tanár címére (Budapest, I., Budafoki-út 8. sz., II. em.) küldendők.

---



## A fémek fényérzékenysége.

*Szárvasy Imre.*

A fémek fényérzékenységéről két, egymástól lényegesen különböző jelenség alapján vehetünk tudomást. Egyrészt a fémek *fotoelektromos* viselkedésének megfigyelése útján, másrészt a Moser-Waterhouse-féle lehetéltképek keletkezésének segítségével.

A fotoelektromos jelenség lényege a fémeknek az a tulajdonsága, hogy a sugárzó energia hatására felületükről elektronok válnak szabaddá, melyeknek sebessége az őket kiváltó fény hullámhosszától függ.

A Moser-Waterhouse-féle lehetéltképek keletkezésének mechanizmusa még nem ismeretes. Moser és Waterhouse<sup>1</sup> részletesen foglalkoztak a fémek fényérzékenységének vizsgálatával és megállapították, hogy egyes fémek sima felületén különböző színű fény segítségével szemmel alig észrevehető, de chemia-fizikai módszerekkel „előhívható” változások idézhetőek elő. Ők a fény által előidézett változást vagy higanygőz kondenzáltatásával, vagy vízgőz lecsapásával (pl. a hideg fémfelületre való ráleheléssel), vagy kolloidezüst lerakódásával (fizikai előhívó segítségével) tették láthatóvá. Ha látható fénnel rövid ideig tartó megvilágítások esetén ezeket az előhívási módokat alkalmazták, a megvilágított fémfelületen sűrűbb kondenzáció vagy lerakódás volt észlelhető, mint az árnyékolt területeken. Hosszú megvilágításoknál a fordított jelenség állt elő, azaz a sűrűbb kondenzáció az árnyékolt fémfelületeket borította. Waterhouse azt találta, hogy a látható fény hullámhosszterületén belül a kék fény a leghatékonyabb. Megfigyelései szerint a kép keletkezéséhez levegő jelenlétére is szükség van. Kísérleteit elsősorban ezüstlemezekon végezte, de megvizsgált más fémeket is: az *aranyat*, *ólmot*, *rezet* fényérzékenynek találta; ezzel szemben teljesen érzéketleneknek találta nikkelt, platinát, palladiumot, alumíniumot. A kép keletkezésének megmagyarázására határozott és igazolható magyarázatot nem adott.

*Moser és Waterhouse vizsgálatainak alapján általánosságban a fémek fényérzékenységének vizsgálatát tűztem ki célul.* A fotoelektromos jelenséggel csak olyan mértékig foglalkoztam, amilyen mértékig azt a megvizsgált egyéb jelenségek megkívánják.

A fémek felületén sugárzó energia hatására keletkező változást Moser, Waterhouse, Plotnikow és Norderson több különböző okra igyekeznek visszavezetni. Szerintük ilyen ok lehet:

1. a fém módosulátváltozása a megvilágított területen *molekuláris változás* (Waterhouse, Norderson);

<sup>1</sup> Phot. Journal, 1900, 309. lap; Jahrb. f. Phot. u. Rep. 1901, 599—600.



2. a megvilágított és árnyékolt terület között kialakult *potenciáldifferencia* (Norderson);
3. a megvilágított fémfelület *mechanikai porlódása* (Norderson);
4. a megvilágított terület *chemiai elváltozása*; burkolóréteg kialakulása (Waterhouse, Norderson, Plotnikow).

Hasonló bizonytalanságot találunk abban a kérdésben is, hogy melyek a *hatékony hullámhosszterületek*. Waterhouse általánosan annyit említ, hogy az általa megvizsgált fémek kék fényre voltak a legérzékenyebbek és a réz hősugarakra érzékenyebb volt, mint az ezüst. Miután sem a jelenség magyarázatára ezideig kialakult felfogás, sem pedig az eddig szerzett kísérleti adatok nem jelölnek ki valamely elsősorban figyelembe veendő hullámhosszterületet, első tájékozódó kísérleteimhez olyan fényforrást tartottam legalkalmasabbnak, amelynek *sugárzásában lehetőleg nagy hullámhosszterület foglaltatik*. Ezáltal ugyan elveszítjük azt az egyértelműséget, amit a monochromatikus megvilágítás nyújthat, az előkísérletek azonban megkivánták ezt az egyszerűsítést. Fényforrásul *kvarchiganyívlámpát* használtam, amelynek összes sugárzása mintegy 2000 Hefner-gyertya volt. Ennek sugárzásában hősugarak, látható sugarak és ultraibolyasugarak jelentékeny mennyiségben találhatók.

## I.

Első kísérleteimnél fényszűrő alkalmazása nélkül a kvarchiganylámpa teljes sugárzásával világítottam meg ammoniumoxalátos *rézfürdőből leválasztott rézfelületeket*. Az ily módon nyert kísérleti eredményekből természetesen csak arra lehet következtetni, hogy *hő-, fény- és ultraibolyasugárzás együttes hatására* milyen változás történik a megvilágított rézfelületen. Ha azonban ilyen összetett sugárzás hatására változást nem észlelünk, még nem következtethetjük azt, hogy egyes szűkebb hullámhosszterületek sem hatékonyak. Ismereteseek ugyanis olyan fotochemiai változások, amelyek különböző hullámhossznak hatására ellenkező irányban folynak le. Pl. 250  $\mu\mu$  hullámhosszú ultraibolyasugárzás hatására oxigénből ozón képződik, míg 210  $\mu\mu$  hullámhosszú sugárzás hatására az ozón oxigénre bomlik. Természetesen csak kivételes esetekben lesznek a kísérleti feltételek olyanok, hogy egy összetett sugárzásban az egymással ellentétes hatások éppen megsemmisítsék egymást. Következésképpen nem kifogásolható kvalitatív jelenségek kutatásánál összetett sugárzás alkalmazása. Ezt az alább közölt kísérleti eredmények is igazolják.

\* \* \*

Kvarchiganyívlámpával  $1/2$ —2 óráig megvilágított rézfelületeken észrevehető elváltozás keletkezett, melyet higanygőzkondenzációval vagy ráleheléssel, valamint fizikai előhívóval igen jól láthatóvá lehetett tenni. Az előhívott kép és a megvilágítás között azonban nem volt minden esetben egyértelmű az összefüggés. Minthogy néhány kísérlet arra mutatott, hogy a kvarchiganyívlámpa jelentékeny hősugárzása következtében a megvilágított rézlemez annyira felhevülhet, hogy a megvilágított hely thermikusan oxidálódhatik és ez a körülmény az előhívásnál észlelt szabálytalanságoknak lehet okozója, a megvilágítási kísérleteket vízzel hűtött fémdobozok között fekvő rézlemezekkel végeztem. Azonban akár volt hűtve a megvilágított lemez, akár nem, a a fény által ért területen hol intenzívebben kondenzált a higanygőz, mint az



árnyékolt területen, hol pedig kevésbé intenzíven, akkor is, ha a megvilágítási feltételek teljesen azonosak voltak. Ebből arra lehetett következtetni, hogy a higanygőz kondenzálását a megvilágításon kívül valamely más tényező is lényegesen befolyásolja; ezért a ráleheléssel vagy higanygőz-kondenzáltatással való előhívást nem tartottam alkalmasnak arra, hogy vele a megvilágítás hatását vizsgálni lehessen.

Ezért elsősorban megvizsgáltam, nem volna-e lehetséges tisztán *chemiai reakciókkal* célt érni. Ez más okból is célszerűnek látszott. Egyrészt az ultraibolya sugárzás ozóntermelő hatása miatt, másrészt Coblentz és Hughes vizsgálatai alapján<sup>1</sup> gondolni lehetett arra, hogy a fémfelületek fényokozta elváltozása lényegében felületi oxidáció. Ebben az esetben pedig a chemiai előhívási mód előnyösebbnek ígérkezik a fizikai előhívási módoknál.

Megvizsgálandó, hogy nem keletkezik-e a megvilágított rézfelületen cuprooxid, olyan lemezt választottam, melyen a megvilágítás helye szemmel áthatóan más színű és fényű volt, mint az árnyékolt területek. E lemez egyik felét higanygőzzel hívtam elő. Ezen a már említett előhívási kép keletkezett. A lemez másik felét natriumthiosulfátoldatba helyeztem, ahol a megvilágítás által előidézett sötétebb sáv rövidesen eltűnt és a folyadékból kivett, megmosott, megszáritott lemezen ezután már nem volt higanygőzzel előhívható a megvilágítás sávja. Mivel a natriumthiosulfát a cuprooxidnak jó oldószere, ez a jelenség igen nagy valószínűséggel mutat arra, hogy a kvarchiganyvilámpával való megvilágítás hatására rézfelületen cuprooxid-réteg keletkezik.

E magyarázat helyességének ellenőrzésére kerestem, hogy a kvarchiganyvilámpával megvilágított rézfelületen észlelhetők-e a natriumthiosulfát-oldattal szemben való viselkedésen kívül egyéb olyan tulajdonságok, amelyek a cuprooxidra jellemzők és egyúttal felületi réteg jelenlétére vallanak. Ha olyan lemezeket, melyeken a megvilágítás hatása szemmel is látható volt, KCN-oldatba helyeztem, a réteg azonnal eltűnt és azokon a megvilágítás hatása többé nem volt kimutatható. Minthogy KCN-oldatban a cuprooxid oldódik, ez a jelenség is megerősíti azt a feltevést, hogy a megvilágított felületen cuprooxidréteg képződik.

Még szembeszökőbben mutatta ezt a következő kísérlet: Másfél órán át megvilágított (részben beárnyékolt) lemezt félbevágva, egyik felét híg *ezüstnitrátoldatba* helyeztem, másik felét pedig *KAg(CN)<sub>2</sub>-oldatba*. Az ezüst-nitrátoldatból csak az árnyékolt területekre vált le sötétszürke fém-ezüst; a megvilágított felületrész tiszta rézszínű maradt. A *KAg(CN)<sub>2</sub>-oldatból* ellenben ezüst vált le egyenletesen a rézlemezre. Ebben az oldatban a megvilágításnak nyomát sem lehetett a lemezen látni. Ezt a két jelenséget igen jól megmagyarázza egy — a megvilágított felületrészt borító — oxidréteg feltételezése. Már egy láthatatlan vékony oxidhátya is igen jó mechanikai akadálya az ezüstleválásnak rézlemezre. A *KAg(CN)<sub>2</sub>-oldatban* ellenben a jelenlevő KCN hatására gyorsan feloldódik az oxidhátya és így érthető, hogy a felületnek eredetileg cuprooxiddal borított részén is ugyanolyan ezüstleválást észlelhetünk, mint a cuprooxiddal nem borított, beárnyékolt lemez-részekben. A cuprooxidréteg csak az ezüstnitrát-oldatban akadályozhatja meg az ezüstleválást, az *AgK(CN)<sub>2</sub>-oldatban* nem, mert ebben rövidesen feloldódik.

Részben megvilágított s azután híg salétromsavba helyezett lemezekben a következő jelenségek észlelhetők. A sav a lemezt csak az árnyékolt felület-

<sup>1</sup> Scientific Papers of the Bureau of Standard, No. 493.



részeken oldotta. A megvilágított részek látszólag változatlanok maradtak. Hosszabb (néhány órák) hatás után az egész lemez egyenletesen oldódott. Ezt a jelenséget is kielégítően magyarázhatjuk cuprooxidréteg feltételezésével, a cuprooxid ugyanis hig salétromsavban lassan és fémréz kiválása közben oldódik; mindaddig tehát, amíg a megvilágított felület cuprooxidrétege fel nem oldódott, csak az árnyékolt területek oldódnak gázfejlődéssel és barnulás kíséretében. Amikor azonban a cuprooxid is feloldódott, akkor a sav a megvilágított csíkot éppen úgy oldja, mint környezetét és így hosszabb hatás után eltűnik a megvilágítás képe.

Végül észleltem, hogy nedves kénhidrogén hatására a részben megvilágított lemezen a megvilágítás helyén igen gyorsan képződik rézsulfid. Ha egy részben megvilágított lemezt nedves kénhidrogéngázatmoszférába helyezünk (15—30 percig tartó megvilágítás esetében is), lilás-feketére színeződő sulfidréteg keletkezik a megvilágított területen 6—8 perc alatt, míg a lemez árnyékolt felülete alig észrevehető módon változik. Ez a reakció igen érzékeny és a megvilágítás hatására keletkezett cuprooxidréteg feltételezésével magyarázható.

Mindebből kitűnik, hogy a kvarchiganylámpa teljes sugárzásával megvilágított rézfelület nátriumthiosulfáttal, káliumcyaniddal, káliumezüstcyaniddal, ezüstnitráttal, hig salétromsavval és kénhidrogénnel szorban úgy viselkedik, mint egy vékony cuprooxidréteggel bevont rézfelület. Ha ez a következtetés helyes, akkor oxigéntől mentes térben megvilágított rézlemezen nem észlelhetjük a megvilágítás előzőekben leírt hatásait.

Gondosan tisztított és oxigéntől mentesített száraz hidrogénáramban (kvarccsőben) a higanylámpa teljes sugárzásával elektrolytosan leválasztott rézfelületeket világítottam meg. A lemezek megvilágított és árnyékolt felületrészei között sem higanygőzkondenzáltatással, sem ráleheléssel, sem pedig nedves kénhidrogénnel fényhatást nem észlelhetünk. Mielőtt ebből arra következtettem volna, hogy tisztított hidrogénben a kvarchiganylámpával való megvilágítás nem hagy előhívható nyomot, kíváncsúnak látszott még néhány érzékenyebb előhívási móddal kísérletezni. Hidrogénben való megvilágítás után a lemezeket tisztított, száraz levegőáramban hevítettem, amíg felületüket szabadszemmel látható vékony oxidulhártya borította. Így sem lehetett különbséget észlelni megvilágított és árnyékolt terület között. Ezután egy lemez tiszta hidrogénben való megvilágítás után 2—3 órára kevés ozónt tartalmazó levegőáramba helyeztünk. Az így kezelt lemez nedves kénhidrogénben előhíva gyenge, de jól felismerhető képet adott. A lemezt tehát az ozón a hidrogénben előzően megvilágított területen könnyebben támadta meg, mint egyebütt.

Ennek a jelenségnek magyarázatát keresve, azt találtam, hogy a hidrogénben levő legkisebb nedvességnomok is megvilágításnál erőlyesen oxidálják a rézfelületet. Az oxigén- vagy nedvességnomokat tartalmazó hidrogénben megvilágítás hatására minimális mennyiségű cuprooxid képződhetik, amely csak akkor válik felismerhetővé, ha mennyiségét pl. ozón segítségével megnöveljük a rézfelületen. Ezt a növelést hevítéssel nem végezhetjük olyan finoman, mint ozónnal: ezért hevítéssel a hidrogénben megindult oxidációt nem tehetjük láthatóvá, ozon segítségével azonban igen, mert a lassan lefolyó heterogén reakciók a meglévő nucleusokon igyekeznek lefolyni, míg gyorsan lefolyók sok új nucleust termelnek.

Ezt a felfogást a teljesen tiszta hidrogénnel végzett kísérletek igazol-



ták. A rendkívül gondosan tisztított és szárított hidrogén olvasztott fém-káliumon átbuborékolgatva, az oxigénvegyületek vagy oxigén utolsó nyomaitól is megtisztítható. Ezen tiszta hidrogénben végzett kísérletnél úgy jártam el, hogy a hidrogén tisztaságáról minden esetben külön meggyőződtem.

A megvilágítandó rézlemez több részre osztva, az első sávot kvarcsőben áramló tiszta hidrogénbe helyezve, 500 C<sup>0</sup>-ra hevítettem és hidrogénáramban lassan lehűttem. Így igen csekély oxigénnyomoktól is oxidálódik a rézfelület és oxidrétege kénhidrogénnel előhívható. A hidrogén csak akkor oxigénmentes, ha a hevített rézsáv és egy eredeti sáv nedves kénhidrogénben teljesen egyidejűleg és egyforma mértékben színeződött. Ez a követelmény csak gondos fémkáliumos tisztítással érhető el. Az így ellenőrzött hidrogénáramba került a kísérleti lemez, melyet a felületén adszorbeált nedvesség eltávolítása végett 500 C<sup>0</sup>-ra kell hevíteni és lehűteni. Ezután részben beárnyékolva, két órán át kvarchiganyívlámpával megvilágítottam, végül a lemezt félbevágva, egyik felét nedves kénhidrogénnel előhívtam. Ez a lemez egy eredeti sávval teljesen egyformán viselkedett, a megvilágításnak semmi nyomát sem mutatta. A megvilágított rézsáv másik felét három órán át kevés ozont tartalmazó tiszta száraz levegőáramba helyeztem, majd ismét egy eredeti rézsávval együtt nedves kénhidrogénben előhívtam. A megvilágított és ozon hatásának alávetett rézsáv az ellenőrző lemezzel csaknem egyidejűleg színesedett és rajta a megvilágításnak legkisebb nyoma sem volt észlelhető.

Tiszta hidrogénben hasonló gondossággal megvilágított rézfelületeken sem ráleheléssel, sem fizikai előhívóval nem volt változás észlelhető.

Ezekből a kísérleti eredményekből azt a következtetést vonhatjuk, hogy *tiszta hidrogénben a kvarchiganyívlámpával való megvilágítás nem idéz elő olyan változást rézfelületen, amely az eddig felsorolt előhívási módokkal észlelhetővé válnék.*

Oxigéntartalmú gáztérben kvarchiganyívlámpával megvilágított rézfelület minden eddig észlelt jellemző tulajdonságát kielégítően megmagyarázhatjuk egy vékony cuprooxidréteg keletkezésével.

Ezen az alapon megérthetjük a higanygőzzel való előhívás bizonytalanságait és választhatunk a leírt reakciók közül olyant, amely következetes és a megvilágítással arányos előhívási módnak ígérkezik.

A megvilágítás hatására keletkező cuprooxidréteg nem összefüggő, hanem apró szemcsékből áll. Valamely gőz kondenzálását befolyásolja annak a felületnek az érdessége, amelyen a kondenzálás történik. A megvilágított felületréz legtöbb esetben érdesebb lehet, mint az árnyékolt, a rajta elhelyezkedő cuprooxid szemcsék következtében, viszont egy már eredetileg érdes fémfelület megvilágított és beárnyékolt részei között esetleg nem észlelhető a kondenzálásban különbség, vagy egy vastagabb, már összefüggő cuprooxidréteg simább lehet, mint a meg nem világított fémfelület és így kedvezőtlen lehet a gőzkondenzálás számára. Ennélfogva a gőzkondenzáltatás nem alkalmas előhívási mód.

Minthogy a leírt reakciók közül előhívóként legérzékenyebbnek a kénhidrogén bizonyult, megvizsgáltam, hogy az általa előidézett változás (a megvilágított hely színeződése sulfidréteg keletkezése folytán) mennyire arányos a megvilágítás időtartamával. Évégből nagyobb rézlemezen egymásután következő csíkokat 1 ó. 45 p.-ig, 2 ó. 45 p.-ig, 3 ó. 45 p.-ig . . . . . 7 ó. 45 p.-ig világítottam meg. A lemez egyik felét kénhidrogénnel, a másik



felét higanygőzzel kezeltem. A kénhidrogénnel előhívott lemezen a színeződés mértéke igen arányosan fokozódott a megvilágítási idő növekedésével. A higanygőzzel előhívott lemezen e rövidebb megvilágításoknál nem volt különbség észlelhető megvilágított és árnyékolt területek között; a közepes megvilágítási időeknek megfelelő sávokon a kondenzáció erősebb volt, mint az árnyékolt területeken, a leghosszabb megvilágítás helyén pedig kevésbé kondenzált a higanygőz, mint az árnyékolt területen. Ugyanezt a kísérletet 2, 4, 6, 8 óráig tartó megvilágításokkal végezve, a hidrogénes előhívás ismét arányosnak mutatkozott a megvilágítási idővel, a higanygőzkondenzáció ellenben az egész megvilágított területen egyenletes és sűrűbb volt, mint az árnyékolt lemezfelületen.

Ezután azt a kérdést igyekeztem tisztázni, hogy a fémréz felületi oxidációját a kvarchiganyívlámpa sugárzása által termelt ozon idézi-e elő, vagy ez más módon oxidálódik.

Elvben a következő magyarázatok adhatók:

a) a fém abszorbeál fényt. Ez által olyan változás keletkezik benne, amely a gáztérrel szemben reakcióképesé teszi;

b) a gáz abszorbeál fényt. Ez által olyan változás (pl. ozónképződés) áll elő benne, amely a fémmel szemben reakcióképesé teszi;

c) a fém is és a gáz is abszorbeál fényt. Ez által mind a kettő reakcióképesé válik oly módon, hogy találkozásuknál lefolyhat a reakció;

d) sem a fémben, sem a gáztérben a megvilágítás huzamosabban állandó változást nem idéz elő, hanem a fém és a gáztér (egyébként igen kis sebességgel lefolyó) reakcióját katalizálja.

Világos, hogy amíg d)-ben magát a gáz és fém reakcióját tekintjük fotochemiai folyamatnak, addig a másik három esetben a gáz és fém reakciója csak szekundér folyamat, amelyet más fotochemiai változás előz meg.

Ezeket az általános szempontokat réz- és levegőre alkalmazva, az a) esetet már az eddigi kísérletek alapján is kizárhatjuk. Láttuk ugyanis, hogy tiszta hidrogénben megvilágított rézfelület levegőre hozva (sőt csekély mennyiségű ozont tartalmazó levegőbe téve) semmi jelét sem mutatja a megvilágításnak. A c) esetet is kizárhatjuk, mert a hidrogénben megvilágított rézlemezt, további sugárzás hatásától gondosan megóva, megvilágított levegőáramba helyeztem, amikor külön megvilágított fém érintkezhetett külön megvilágított levegőárammal és a megvilágítás hatásának semmi jelét sem észleltem a lemezen.

Azt, hogy nem magyarázható-e a felületi oxidáció egyedül a képződő ozon hatásával b), a következő kísérletek döntik el. Tiszta száraz levegőáramot olyan kvarccsőbe vezettem, amelynek egyik része gondosan be volt fűdve. Úgy a fedetlen, mint a befedett részben egy-egy rézlemez volt elhelyezve, melyeknek felét egy ráhajtott rézlemez fedte. Ezután a kvarccső fedetlen részén át megvilágítottam a levegőáramot és a fedetlen csőrészben fekvő rézlemezt. Innen a levegőáram a lefedett csőrészbe haladt. Négyórai megvilágítás után kénhidrogénnel előhívtam mind a két rézlemezt, előbb lebontván a rájuk hajtott, félig fedő lemezeket. A megvilágított lemez szabad fele megbarnult, a lefedett fele változatlan maradt. Az árnyékolt térben elhelyezett lemeznek fedett és fedetlen része egyformán változatlan maradt. Ugyanez volt az eredmény akkor is, ha a kvarccső megvilágított részében nem volt rézlemez, csupán a befedett részében. Ebből következik, hogy a megvilágítás hatására keletkező oxidréteget nem az ozon létesíti. Egyébként



ezt a levegőáramban végzett kísérletek is valószínűvé tették, mert ozón hatása esetén nem lehetett volna éles megvilágítású képet kapni, hanem a levegőáram irányában haladó ozón elmosódó oxidréteget adott volna.

Így tehát igazolódott, hogy a megvilágítás hatására keletkező felületi oxidációt nem magyarázhatjuk sem egyedül a fémnek, sem egyedül a gáznak, sem a fémnek és gáznak külön-külön történő elváltozásával és egymásra hatásával. Ellenben igen valószínű, hogy a *kvarchiganyívlámpával való megvilágítás a rézfelület oxidációját katalizálja, azaz a megvilágított rézfelületen katalizált fotochemiai reakció folyik le.* Az előzőekben leírt jelenségek azt is igen valószínűvé teszik, hogy ebben a katalizált fotochemiai folyamatban a réz a hatékony komponens, azaz a réz abszorbeálja a folyamathoz szükséges fényenergiát.

A kísérletek eredményeit röviden a következőkben foglalhatjuk össze:

*A kvarchiganyívlámpa hő-, fény- és ultraibolyasugárzásának együttes hatására a rézfelületen olyan változás folyik le, mely a Moser-Waterhouse-féle lehetésképek keletkezéséhez vezet. Erről a változásról kimutatható, hogy lényegében chemiai folyamat, amennyiben vékony cuprooxidréteg keletkezik, amely nem ozón hatására, hanem valószínűleg katalitikus fotochemiai oxidáció útján képződik.*

A leírt jelenségek általános magyarázata akkor lesz lehetséges, ha megvizsgálatnak azok a chemiai és fizikai változások, melyeket látható fény idéz elő réz- és más fémfelületeken; másrészt a felületi fotochemiai folyamat jellemző vonásainak megismeréséhez szükséges annak eldöntése, hogy ezen folyamatoknál melyik reakciókomponens abszorbeál fényenergiát és milyen hullámhossz energiáját értékesíti a változás, amit csak monochromatikus megvilágítás alkalmazásával állapíthatunk meg.

Vizsgálataimat ebben az irányban folytatom, mert várható, hogy ez úton a fémeknek még kevésbé felderített fotochemiai viselkedéséről részletes felvilágosítást nyerhetünk.

\* \* \*

Ez a dolgozat a Kir. József-Műegyetem elektrochemiai laboratóriumában az Országos Magyar Természettudományi Alap anyagi támogatásával készült.

### Die Lichtempfindung der Metalle.

Durch Bestrahlung von Metallen mit einer Quarzquecksilberlampe ändert sich deren Oberfläche derart, dass diese Änderungen durch physikalische oder chemische Methoden beobachtet werden können. In einer grossen Anzahl von Versuchen wurde das Verhalten des Kupfers untersucht und festgestellt, dass durch Einwirkung des Lichtes die Oberfläche des Metalles oxidiert wird, indem das Licht die im übrigen sehr langsam verlaufende Reaktion des Metalles und Sauerstoffes katalytisch beschleunigt.

Emerich Szarvasy.



## Reakciókinetikai tanulmány az olajsav katalitikus hidrogénezéséről.

Irta: *Lányi Béla.*

(Vége.)

*III/b katalizátor.*

1			2			3			4		
h i d r o g é n e z é s											
idő		o/o	idő		o/o	idő		o/o	idő		o/o
óra	perc		óra	perc		óra	perc		óra	perc	
0	0	100·0	0	0	100·0	0	0	100·0	0	0	100·0
1	30	81·0	1	10	70·3	1	30	57·5	3	30	28·1
2	50	65·1	2	30	51·2	2	50	33·0	5	10	16·4
5	15	33·5	4	15	25·5	4	30	19·5			
6	30	22·8	7	0	9·5	6	40	9·0			
8	10	10·0	10	30	3·0	8	30	5·0			
10	15	2·0	12	0	1·5						

b)  $y$  és  $\log \frac{a}{y}$  értékei egész számú órákra vonatkoztatva.

*I/b katalizátor.*

I.			II.		III.	
h i d r o g é n e z é s						
idő	y	$\log \frac{a}{y}$	y	$\log \frac{a}{y}$	y	$\log \frac{a}{y}$
0 óra	100	0·000	100	0·000	100	0·000
2 "	60	0·222	53	0·276	44	0·357
4 "	35	0·456	27	0·569	21	0·678
6 "	18	0·745	12	0·921	8	1·097
8 "	8	1·097	5	1·30	4	1·4
10 "	3	1·52	2	1·7	2	1·7
12 "	2	1·7				

*III/b katalizátor.*

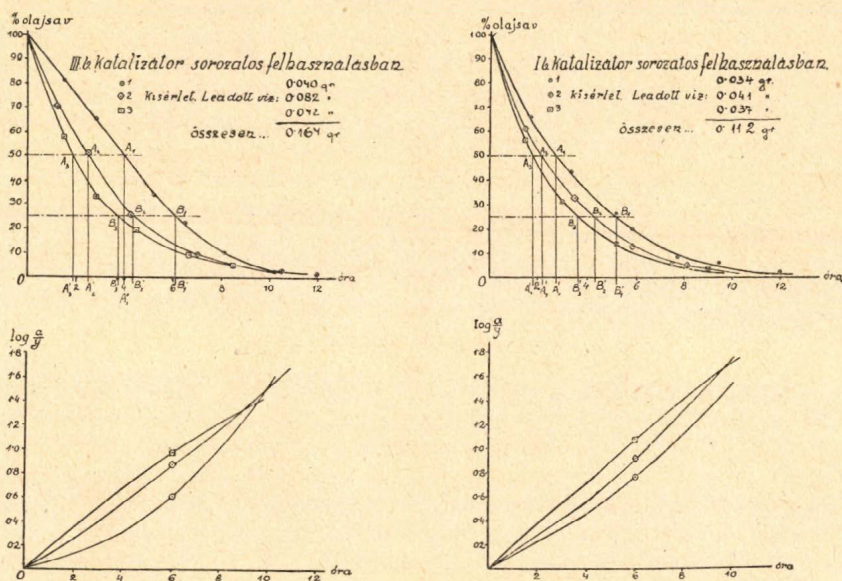
I.			II.		III.	
h i d r o g é n e z é s						
idő	y	$\log \frac{a}{y}$	y	$\log \frac{a}{y}$	y	$\log \frac{a}{y}$
0 óra	100	0·000	100	0·000	100	0·000
2 "	75	0·126	59	0·230	48	0·319
4 "	50	0·302	29	0·536	22	0·658
6 "	25	0·602	14	0·854	11	0·96
8 "	10	1·00	7	1·15	6	1·22
10 "	3	1·52	3	1·52		
12 "						



# 8. Következtetések a végzett kísérleti anyag alapján.

Határkoncentrációban alkalmazott katalizátormennyiségekkel dolgozva, a sorozatosan lefolytatott kísérletek megadják a katalizátor működésének leírásához szükséges jellemzőket.

A katalitikus folyamatban fémes nikkelt készítményekre jellemző  $\log \frac{a}{y}$ -ra a II. görbe. (2. rajz.) Ez normális lefolyású katalitikus hatást ábrázol, ahol a katalizátor bár aktivitását mindvégig állandóan tartja, mégis a diffúzió véges lassúsága miatt a csökkent koncentrációjú olajsav csak lassan tud a



4. ábra.

felülethez hozzáférni, hogy a hidrogénnel reagálhasson. A diffúzió ilyen befolyásának tulajdonítandó, hogy ebben az esetben a monomolekuláris reakciótörvény szerint számított sebességi állandó csökkenő tendenciát mutat. Az ilyen katalizátor, mint az itt alkalmazott fémes nikkelt, a reakció folyamán anyagi változást nem szenved, legfeljebb sokszori használat után zsugorodás miatt aktivitásából lassabban vagy gyorsabban (a használt hőmérséklettől függően), de állandóan veszít.

A harmadik görbetype (2. ábra) nikkeldioxid készítményekre jellemző, ha alacsony hőmérsékleten finom elosztású kontakt anyagot készítünk. Az ilyen oxid, melyet a reakciókeverékben hidrogén hatásának teszünk ki, mérhető mennyiségben ad le vizet, tehát a hidrogén az oxidot megbontja. A st. nasc. keletkező fémes nikkelt növeli egy bizonyos határig a katalizátor aktivitását, ezért  $\log \frac{a}{y}$  görbék tipikus autokatalitikus folyamatra jellemző formát mutatnak. A hidrogén az oxidkészítményeket csak felületükön alakítja fémes nikkellé, amit az a kísérleti tény igazol, hogy a quantitative számított víz-



mennyiségnek, mely  $C_h$  grammnyi oxidnak megfelelne, csak 1—3%-át kapjuk, változóan a katalizátor előállításának a körülményeitől.

A frissen használt nikkeloxidra általában jellemző, hogy  $\log \frac{a}{y}$  görbe emelkedő tendenciát mutat, ezt megtarthatja a sorozatos felhasználásban is egy darabig, azután pedig  $\log \frac{a}{y}$ -ra nézve a IV., az I., végül a teljes kialakulás után minden esetben a II. típusú görbe alakja lesz jellemző. (4. rajz.)

A második rajzban látható I. és IV. típusú  $\log \frac{a}{y}$  görbék kevésbé jellegzetes összetett folyamatoknak az eredményei gyanánt foghatók fel, és pedig az I. típust akkor nyerjük, ha a reakció folyamán lassan aktiválódó katalizátorral dolgozunk, amikor ez a folyamat éppen ellensúlyozza a diffúzió lassúdása által kialakulásra készülő II. görbe típust. Az I. görbe megjelenése tehát véletlen dolog, szükséges hozzá a viszonyok megfelelő összehatása.

A IV. görbetípus általánosabb jelenség; magyarázata az előzőek alapján a következő: alulról konvex részt a katalizátor aktiválódása, a konkáv részt a diffúziónak előbb említett befolyása okozza. Ez a görbetípus jellemzi a kevésbé finom elosztású, magasabb hőfokon készített nikkeloxid-katalizátort, mely csak lassan alakul fémes nikkellé, a kedvezőtlen felületi viszonyok miatt.

### 9. Általános következtetések.

A végzett vizsgálatok eldöntik, hogy az alacsony hőmérsékleten oxidjaiból redukált nikkelkatalizátoron véglegesen megmaradó kémiai változások nem tapasztalhatóak. Az egész folyamatban állandó hatású katalizátorként működik, a reakció sebessége állandójának csökkenése az olajsav állandóan csökkenő makroszkópikus koncentrációjának következménye, mert ezáltal az időegységben mindig kevesebb és kevesebb reakcióképes anyag juthat a felületre.

Az oxidokból a reakció alatt víz képződik. Ez a vízmennyiség bizonyítéka annak, hogy a nikkeloxid nikkellé redukálódik, de a redukció nem olyan tökéletes az olajsavas közegben, mint tiszta hidrogénatmoszférában. Míg utóbbiban quantitative az egész oxid átalakul, addig előbbi esetben az átalakulás csupán a felületre korlátozódik.

A nikkeloxid olajsav-stearinsav keverékében történő redukciójának, valamint katalitikus hatásának szerepét kétféleképpen magyarázhatjuk.

1. A st. nasc. keletkező nikkel nagyon gyors hatású katalizátor; addig amíg az oxidján, mint hordozó felületen számottevő mennyiségben keletkezik, a reakció sebességét gyorsítja. Ilyenkor jelennek meg a sorozatos felhasználásban  $\log \frac{a}{y}$ -nak III., I. és IV. típusú görbéi, míg a teljes felületi redukció után pedig mint normális kontakt anyag viselkedik, amikor  $\log \frac{a}{y}$  görbe a II. normál tipushoz hasonlít. (2. ábra.)

2. A nikkeloxid felületén keletkező nikkel csak mint egyszerű kontakt anyag szerepel, reakciógyorsító hatása csak a katalizáló felületnek reakció közben történő megváltozásából következik.

A két feltevés egyikének helyességét csak komplikált mérési berendezést igénylő abszorpciós energiák kimérésével lehetne eldönteni.



### 10. Valamely katalizátor jellemzőinek meghatározása.

Végzett kísérletek alapján valamely reakcióban szereplő katalizátor megítélésére, jellemzőinek megállapítására vonatkozó eljárás módja a következő :

1. Alkalmos normál reakcióedényt, anyagot és reakcióhőmérsékletet választunk. Zsírok hidrogénezésénél pl. olajsavat és  $270^{\circ}$  hőmérsékletet.

2. Meghatározzuk a norm. hőmérsékleten a határkoncentrációt,

3. mellyel izothermikus csoportkísérleteket végzünk, ahol alkalmas vizsgálatokkal a katalizátor anyagi változását is figyelemmel kísérjük, pl. nikkeloxidból felszabaduló vizet megmérjük.

4. A csoportkísérletet, mikor y görbe már helyzetét nem változtatja, még egy-két alacsonyabb hőmérsékleten végezett folytatólagos kísérlettel kiegészítjük.

5. A sorozatos kísérletek alapján megrajzoljuk a grafikonokat, a kísérleti viszonyoknak megfelelő méretezéssel.

Az egyik grafikon tartalmazza a kiindulási anyag koncentrációjának változását, mint az idő függvényét a normális hőfokon, melyre a határkoncentráció is vonatkozik, valamint az alacsonyabb hőmérséklethez tartozó y görbét, mely utóbbi a hőmérséklet hatásának befolyását fogja mutatni.

A másik grafikon az előzőből számítással nyerhető  $\log \frac{a}{y}$  görbékét tartalmazza, mely felvilágosítást ad a reakció típusáról.

6. A sorozatos kísérleteket úgy fejezzük be, hogy a katalizátort még egyszer a normál hőfokon használva, meggyőződünk arról, hogy az y görbe takarja-e a 4. pontban említett már változatlan y görbét. Ezáltal ellenőriztük azt is, hogy azon reakciók folyamán, melyeket alacsonyabb hőfokon hajtottunk végre, a katalizátor káros zsugorodást vagy más átalakulást nem szenvedett-e.

Az így nyert adatokból megállapíthatjuk a katalizátor fajlagos hatásfokát.

„Hatásfok“ alatt értendő a határkoncentrációban ( $C_h$ ) alkalmazott katalizátor működésekor a normál anyag tapasztalatilag meghatározott koncentráció változását jelölő görbe darab, a koordináta rendszer tengelyei és az 50%-os, illetőleg 25%-os y ordináták által bezárt terület százalékos mértékben mérve. (3. és 4. rajzon 0, 100,  $A_1$ ,  $A'_1$ , 0, stb. jelentik az 50%-os, 0, 100,  $B_1$ ,  $B'_1$ , stb. jelentik a 25%-os átalakulásig mért százalékos értékeket.)

„Fajlagos hatásfok“ alatt előbbi értékek  $C_h$ -ad része, azaz 1 g-nyi katalizátorra jutó százalékosra értendő.

Nikkeloxid-készítményeknél kiszámítjuk még 1 g katalizátor által leadott vízmennyiséget is.

A számítások elvégzésére logarléc elegendő. A területmérést tömegmérésre vezetjük vissza, azáltal, hogy a kérdéses területet oleátapapírból kivágjuk és ennek tömegét analitikai mérlegen megmérjük. Méréseimhez használt oleátapapíron 10 óra  $\times 100\% = 1000$  százalékosra  $= 0.578$  gramm, 1 százalékosra tehát 0.6 mg felel meg, ami elegendő pontosság.

V. táblázat az összehasonlítás adatait szolgáltatja, az ismertetett dolgozási módszer alapján.



## V. TÁBLÁZAT.

Három különböző készítményű katalizátor összehasonlítása.

1. Határkoncentráció, 270°-on.

2.  $\log \frac{a}{y}$  görbék típusa.

6 l/óra hidrogén áramban.

(1. 2. és 4. rajzot.)

I/b . . . . .	$C_h = 18$ g . . . . .	III. típus
III/b . . . . .	$C_h = 14$ g . . . . .	III. „
VI. . . . .	$C_h = 13$ g NiO . . . . .	II. „

3. Sorozatos kísérletek.

Hatásfok (H), fajlagos hatásfok (fH) és  $\log \frac{a}{y}$ 

Hidro- génezés száma és hő- mérséklete		I/b 50°/o-ig 25°/o-ig $\log \frac{a}{y}$		III/b 50°/o-ig 25°/o-ig $\log \frac{a}{y}$		VI. 50°/o-ig 25°/o-ig $\log \frac{a}{y}$	
1	270°-on	H 205 0/0 ó. 288 0/0 ó. fH 11·4 „ 16·0 „ III.		302 0/0 ó. 400 0/0 ó. 21·6 „ 28·6 „ III.		109 0/0 ó. 170 0/0 ó. 8·45 „ 13·1 „ II.	
2	„	H 165 0/0 ó. 255 0/0 ó. fH 9·2 „ 13·1 „ III.		184 0/0 ó. 270 0/0 ó. 13·2 „ 19·3 „ I.		„	} 270°-on
3	„	H 133 0/0 ó. 200 0/0 ó. fH 7·4 „ 11·1 „ II.		140 0/0 ó. 221 0/0 ó. 10·0 „ 15·8 „ II.		„	
4	250°-on	H 183 0/0 ó. 263 0/0 ó. fH 10·2 „ 14·6 „ II.		—		„	
5	270°-on	H 133 0/0 ó. 200 0/0 ó. fH 7·4 „ 11·1 „ II.		—		„	
6	—	H — —		—		„	
7	250°-on	H — fH —		—		255 0/0 ó. 324 0/0 ó. 17·3 „ 24·9 „ II.	



## 4. Leadott vízmennyiség.

Hidrogénezés száma	I/b	III/b	VI.
1. ....	0·034 g	0 040 g	—
2. ....	0·041 „	0·082 „	—
3. ....	0·037 „	0·042 „	—
Összesen....	0·112 g	0·164 g	—

\* \* \*

Dolgozatom, melynek tárgyát dr. 'Sigm ond Elek műegyetemi ny. r. tanár úr tűzte ki, a műegyetemen Strauss Hermann ny. r. tanár úr vezetése alatt álló laboratóriumban készült, kiknek nagybecsű tanácsaikért és támogatásukért ezúton is hálás köszönetemet fejezem ki.

## Reaktionskinetische Versuche bei Hydrierung der Ölsäure.

Bei heterogenen katalytischen Reaktionen, die nicht zu schnell verlaufen, kann man die Katalysatorwirkung durch die zwei neuen Begriffe „Grenzkonzentration“ und „Nutzeffekt“, bzw. „Spezifischer Nutzeffekt“ charakterisieren.

Die Grenzkonzentration ermittelt man (speziell bei der Reaktion: Ölsäure +  $H_2 \rightarrow$  Stearinsäure) experimentell folgenderweise: In einem zweckmässig dimensionierten Gefäss (Abb. 1) wird die Reaktion mit bestimmter Wasserstoffgasgeschwindigkeit durchgeführt. Als Anfangskonzentration wählte ich immer 100 Gramm Ölsäure (technisch rein), die mit verschiedener Katalysatormenge zusammengebracht wurde. Reaktionstemperatur ist immer  $270^{\circ} C$ .

Bei jedem so durchgeführten Versuche zeichnet man die Konzentrationsverminderung als Funktion der Zeit  $y = f_1(t)$  auf und kann so aus mehreren Versuchen die Grenzkonzentration zeichnerisch ermitteln, d. h. diese kleinste Menge des Katalysators (in Gramm ausgedrückt) finden, welche in 100 Gramm Ölsäure (Temperatur  $270^{\circ} C$ . und Wasserstoffgeschwindigkeit 6 Liter/Stunde), den Kurvenzug  $y = f_1(t)$  eben noch nicht ändert. Die gefundene Katalysatormenge nennen wir „Grenzkonzentration“; diese ist immer charakteristisch auf die Herstellungsweise des Katalysators.

Unter Wirkungsgrad verstehen wir die Fläche, in Prozentenstunden ausgedrückt, welche durch die oben erwähnten Kurven  $y = f_1(t)$ , die Achsen des Koordinatensystems und durch einerseits die  $y = 50\%$ , andererseits  $y = 25\%$  darstellende Ordinaten eingeschlossen wird. (Wirkungsgrad zur Umwandlung bis  $50\%$  und bis  $25\%$  zugehörig.) In Abb. 3 und 4 repräsentieren die Flächen  $O, 100, A'_2 A'_1 O$  und  $O, 100, B_1, B'_1, O$  usw. die Wirkungsgrade bis  $50\%$  und  $25\%$ .

Wenn wir den Wirkungsgrad auf den, bei der Grenzkonzentration benützten Katalysator ermitteln, so können wir den auf 1 Gramm Katalysator charakteristischen sogenannten „Spezifischen Wirkungsgrad“ ausrechnen. Z. B. Grenzkonz. = 10 Gramm,  $Wgr = 60\%$  St., dann ist der Spec.  $Wgr = \frac{60}{10} = 6\%$  St.

Aus den Versuchen ist ersichtlich, dass die in Grenzkonzentration gebrauchten Katalysatoren je nachdem, ob man metallisches Nickel, oder Nickeloxyde verwendet, einen wesentlich verschiedenen Gang der Hydrogenisierungskurven verursachen.

Verwendet man denselben Katalysator mehreremals nacheinander, um frische Ölsäure zu hydrieren, sieht man, dass bei metallischem Nickel die  $y = f_1(t)$  Kurve unter fünf Versuchen unverändert bleibt (Abb. 3). Bei Nickeloxyden nehmen die  $y$  Kurven nach und nach andere Lage ein (Abb. 4), weil das Oxyd teils zu Metall reduziert wird; das entstehende Wasser misst man im Chlorkalziumrohr.



Den Gang der Reaktion charakterisieren die Kurven  $\log \frac{a}{y}$ . (a Anfangskonzentration der Ölsäure, y die Konzentration derselben in einem gewissen Zeitpunkt t) Diese zeigen, dass metallisches Nickel normal katalysiert, d. h. der die Reaktionsgeschwindigkeit hemmende Einfluss hängt nur von der Verminderung der Diffusionsgeschwindigkeit der Ölsäure zur Katalysatoroberfläche ab. (Siehe der Kurventyp II, in Abb. 2.)

Die  $\log \frac{a}{y}$  Kurven der Nickeloxydkatalysatoren durchlaufen im allgemeinen, wie aus Abb. 4 zu sehen ist, erstens den Kurventyp III (in Abb. 2), weiter gehen sie über die Type I und IV, verknüpft mit Wasserabgabe, bis sie zum Typ II gelangen, wie das Abb. 3 und 4 zeigen. Aus diesem Verhalten folgt, dass die Nickeloxydkatalysatoren im Anfang teils zu metallischem Nickel reduziert werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit verläuft anfangs autokatalytisch, um später den normalen Lauf zu nehmen, wie das bei metallischem Nickel der Fall ist. Béla Lányi.

## A jódot és a jódot barna színnel oldó anyagok egyensúlya.

Irta: Lányi Kálmán.

(Közlemény a m. kir. Állatorvosi Főiskola chemiai intézetéből.)

I. A jóddatok színére vonatkozó számos vizsgálat alapján bebizonyítottak lehet tartani azt, hogy a jódot barna színnel oldó anyagok a jóddal addíciós vegyületeket (szolvátokat) alkotnak s ezek éppen azok, melyektől a barna szín származik.<sup>1</sup>

A szolvátképződés egyensúlyi állandójára és reakcióhőjére vonatkozó első számadatok Hildebrand és Glascock-tól<sup>2</sup> származnak, kik széndiszulfidos, széntetrakloridos és kloroformos közegben végzett kolorimetriás mérésekkel kimutatták, hogy egy molekula jódot ( $J_2$ ) egy-egy molekula barnán oldó anyaggal alkot szolvátot. Hildebrand és Glascock vizsgálataival szemben azonban alapos ellenvetéseket tettek az irodalomban.<sup>3</sup> Ezért újabban Radványiné<sup>4</sup> és Urbanek<sup>4</sup> az egyensúlyi állandót pontosabban igyekeztek meghatározni ugyancsak optikai úton. Ez a módszer azonban szintén nem mutatkozott alkalmasnak az egyensúlyi állandó kielégítően szabatos megállapítására; különböző hullámhossznál végzett meghatározások ugyanis ismeretlen okoknál fogva nem szolgáltattak egyező eredményeket.

Célom az volt, hogy oly, az eddigiektől független módszert találjak, mellyel az egyensúlyi állandó szabatosabban volna meghatározható. Gróh tanár indítványára az oldhatóságnövekedés módszerét választottam, melynek lényege az, hogy oly oldószerben, melyről feltételezhető, hogy a jóddal addíciós vegyületeket nem létesít (mely tehát a jódot ibolyaszínnel oldja), a jódot oldhatóságát mérjük tisztán és barnán oldó anyag jelenlétében; míg oldatban feltehető az, hogy az előálló oldhatóságnövekedést csak az addíciós-vegyület képződése okozza.

<sup>1</sup> Lásd többek közt: Piccard, Helv. Chim. A. 5. 243. és 625. 1922.

<sup>2</sup> Journ. Americ. Soc. 31. 26. 1909.

<sup>3</sup> Lásd Waentig (Zeitschrift f. phys. Chem. 68, 513. 1909.) és Hildebrand (Zeitschrift f. phys. Chem. 74. 679. 1910.) közleményét.

<sup>4</sup> Magyar Chemiai Folyóirat 1927.



Hogy az oldhatósági eredményeket az egyensúlyi állandó kiszámítására felhasználhassam, olyan oldószerről kellett gondoskodni, melyben a jód oly kevésbé oldódik, hogy a tömeghatás törvényének érvényessége feltételezhető legyen. Ilyen anyagul kínálkozott kellő alacsony hőmérsékleten a széntetraklorid.

A jódot barna színnel oldó anyagok közül a metil-, etil-, és n-propil-alkoholt, továbbá az étert és ecetsavat tettem a vizsgálat tárgyává.

II. A kísérletekre használt anyagok közül az alkoholokat mésszel, majd fémes kalciummal való főzéssel víztelenítettem; aztán az alkoholokban kevés borkősavat oldva azokat ledesztilláltam. Az ecetsavat vízmentes nátrium-acetátról és kevés káliumpermanganátról desztilláltam le, majd az ecetsavat kifagyasztottam. Az étert a vízzel való összerázás után kalciumkloriddal, majd nátriummal főzve víztelenítettem és ledesztilláltam. A széntetrakloridot előbb brómmal hagytam állni, majd nátriumhidroszulfittal brómtalanítva és vízmentes nátriumsulfáttal való összerázás után ledesztilláltam. A jódot mésszel és káliumjodiddal keverve szublimáltam.

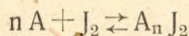
Kísérleteimnél olyan termosztátot használtam, melynek rázószervezete lehetővé tette, hogy a behelyezett edényeket vízszintes irányban megfelelő elektromotor segítségével rázhassuk. Az úgynevezett rázóteret egy rézhálóból font kosár vette körül, mely lehetővé tette azt, hogy a rázóteret vastag jégréteggel vegyem körül; az egész termosztát jobb hőszigetelés végett egy fűrészporról töltött faládjába volt helyezve. A jégréteggel körülvett, vízzel telt rázóter hőmérséklete  $0.05^{\circ}\text{C}$  és  $0.10^{\circ}\text{C}$  között ingadozott. E hőfokon kívül  $11.5^{\circ}\text{C}$  körüli hőmérsékleten (a folyó vízvezetéki víz hőmérsékletén) is végeztem kísérleteket.

A telítés mindenkor „felülről” történt; tudniillik az illető hőmérsékletre nézve túltelített oldatok kerültek a termosztátba.

Az üvegek, melyekben a telítést végeztem, jól összeköszörült üveg-dugós hosszúnyakú edények voltak. A rázásnál az üvegnyak vége mindig a víz felszíne felett volt. Hogy a tökéletes zárás biztosítva legyen és hogy a termosztát vize a köszörülethez ne freccseghessen, az edényeket gummi-kupakkal láttam el.

A próbavétel úgy történt, hogy a termosztátban levő edények dugóját fecskendező-palackéhoz hasonló feltétellel helyettesítettem, melynek lenyúló csőve a szilárd jód visszatartása céljából üvegyapottal volt eltömve és ismert térfogatú  $\frac{n}{20} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -oldatba fújtam egy bizonyos mennyiséget, melynek súlyát aztán meghatároztam. Kiszámítva minden egyes elegy fajsúlyát, a kifújt elegy térfogata könnyen meghatározható.

III. Ha A-val jelöljük azokat a molekulákat (alkohol, éter stb.), melyek a jódot barna színnel oldják s melyek jelenlétében a jód széntetrakloridban való oldhatósága megnövekszik, akkor ezen elegyekben a következő egyensúly tételezhető fel:



Az egyensúlyi állandók számításánál az  $n=1$ , illetve  $n=2$  eseteket vettem csupán tekintetbe. Az előbbi esetben az egyensúlyi állandó

$$K_{n=1} = \frac{(C-M) \cdot (B-M)}{M} \dots \dots \dots 1.$$



az utóbbi esetben

$$K_{n=2} = \frac{(C - 2M)^2 \cdot (B - M)^*}{M} \quad . \quad . \quad . \quad 2.$$

ahol  $C$  a barnán oldó anyag összes koncentrációja,  $B$  az összes jód koncentrációja és  $M$  az addíciós vegyület koncentrációja (a jód oldhatóság-növekedése) mol/lit. egységekben.

Az éteres elegyek kísérleti adatait, valamint az 1-es és 2-es képlet segítségével kiszámított egyensúlyi állandókat az 1. táblázatban tüntetem fel.

1. TÁBLÁZAT.  
(Éter.)

C	B	$K_{n=1}$	$K_{n=2}$	C	B	$K_{n=1}$	$K_{n=2}$
0 C <sup>0</sup> -on				11·40 C <sup>0</sup> -on			
0·0000	0·04503*	—	—	0·0000	0·07100*	—	—
0·2112	0·05492	0·917	0·1668	0·1955	0·08151	1·250	0·2057
0·4222	0·06501	0·907	0·3293	0·3901	0·09273	1·204	0·3926
0·6333	0·07479	0·913	0·4964	0·5851	0·10372	1·199	0·5859
0·8444	0·08527	0·900	0·6530	0·8650	0·12063	1·167	0·8389
1·0555	0·09595	0·888	0·8043	1·1714	0·13985	1·137	1·1020
1·2666	0·10630	0·886	0·9619				
* A jód oldhatósága <i>tiszta</i> CCl <sub>4</sub> -ben.				* A jód oldhatósága <i>tiszta</i> CCl <sub>4</sub> -ben.			

Ezen táblázatból látható, hogy a  $K_{n=1}$  értékek állandóknak tekinthetők. A mutatkozó csekély eltéréseket bizonyára egyrészt a kísérlet hibaforrásai, másrészt az a tény okozzák, hogy a tömeghatás törvénye nagyobb koncentrációknál nem érvényes. Ellenben a  $K_{n=2}$  egyensúlyi állandónak megfelelő  $2(C_2H_5)_2O + J_2 \rightleftharpoons [(C_2H_5)_2O]_2 J_2$  reakció a 4. oszlop értékeinek nagy változása miatt nyilván nem tételezhető fel.

Eredményül tehát kimondható, hogy a jód és az éter egy-egy molekula alkotnak addíciós vegyületet s a reakció egyensúlyi állandója (a pontozott vonal alatt irt értékek elhagyásával) középértékben 0<sup>0</sup>-on 1·116, 11·4<sup>0</sup>-on pedig 1·205.

\* Ezen egyenletek az egyensúlyi állandó kiszámításánál csak akkor érvényesek, ha a jód az öt ibolyaszínnel oldó oldószerekben csak mint  $J_2$  van jelen és ha a közeg a barnán oldó anyagokkal nem reagál (szolvátot nem képez). E két feltevés a CCl<sub>4</sub>-nél jogos. A későbbiekben látni fogjuk, hogy ez a két feltevés nem minden közegnél jogosult.

(Folytatjuk.)



## Kivonat a szakosztályok ügyrendjéből.

### II. A szakosztályok tagjai.

- |  |  |
|--|--|
| <p>7. A szakosztályoknak vannak:</p> <ul style="list-style-type: none"><li>a) rendes,</li><li>b) rendkívüli és</li><li>c) vendégtagjai.</li></ul> <p>8. Valamely szakosztálynak <i>rendes</i> tagja a Természettud. Társulat minden fővárosi és vidéki tagja lehet, aki <i>ebbeli óhaját</i> a szakosztály <i>elnökénél</i> vagy <i>jegyzőjénél</i> bejelenti.</p> <p>9. Valamely szakosztály <i>rendkívüli</i> tagjai lehetnek:</p> <ul style="list-style-type: none"><li>a) Más szakosztály tagjai,</li><li>b) Az osztályülések iránt érdeklődő nem társulati tagok, akik a szaküléseken való részvételüket két rendes tag útján</li></ul> | <p>a szakosztály elnökénél vagy jegyzőjénél minden év elején bejelentik.</p> <p>10. Egy szakosztályi ülés vendége lehet minden érdeklődő, kit valamely rendes tag arra az ülésre bevezet.</p> <p>11. A rendes tagok jogai</p> <ul style="list-style-type: none"><li>a) Az osztályüléseken jelen lehetnek,</li><li>b) Az aktív és passzív választási jog,</li><li>c) Előadásokat tarthatnak,</li><li>d) Az előadásokhoz hozzászólhatnak,</li><li>e) A szakosztály céljaira vezető indítványokat tehetnek.</li></ul> <p>12. A rendkívüli és vendégtagok jogai a megelőző 11 §. b) és e) pontja alatt említett jog kivételével ugyanazok.</p> |
|--|--|

## Kivonat a kémiai szakosztály ügyrendjéből.

### Az előadások rendje.

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizennégy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

18. Vidéki tagok, akik dolgozataikat felolvasztatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki e dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendes tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás rend-

szerint fél óránál tovább nem tarthat. Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

20. Minden előadó köteles előadásának tömört rövidséggel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén, vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék.



A Kir. M. Természettudományi Társulat kiadásában  
megjelent:

# **A MINŐSÉGI CHEMIAI ANALIZIS MÓDSZEREI**

Írta:

**DR. SCHEITZ PÁL †**

műegyetemi adjunktus.

Átdolgozta és a II. kiadást sajtó alá rendezte

**DR. PLANK JENŐ**

műegyetemi magántanár.

**Kedvezményes ára a Társulat tagjai részére 6 pengő,  
bolti ára 10 pengő.**

---

---

A Kir. M. Természettudományi Társulat kiadásában  
megjelent:

# **DR. VUK MIHÁLY AZ ÉLELMISZEREK CHEMIAI TECHNOLÓGIÁJA**

**Kedvezményes ára a Társulat tagjai részére 8 pengő,  
bolti ára 12 pengő.**



*Keeney*  
A BIBLIOGRAFIAI  
KÖZPONTTÓL

# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

ILOSVAY LAJOS

BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV  
SZARVASY IMRE

BUGARSZKY ISTVÁN  
VARGA JÓZSEF  
'SIGMOND ELEK

KARLOVSZKY GEYZA  
ZEMPLÉN GÉZA

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1927. AUGUSZTUS

XXXIII. ÉVFOLYAM. 8. FÜZET

BUDAPEST

KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1927.



## TARTALOM.

---

	Oldal
<i>Pósa Vilmos</i> : Nemelektrolytek hatása a H <sup>+</sup> - és Cl <sup>-</sup> -ion abszolút alkoholos oldatban mért aktivitására .. ...	113
— Die Wirkung verschiedener Nichtelectrolyte auf die elektrochemische Aktivität der Wasserstoff- und Chlorionen in absolutem Aethylalkohol ...	119
<i>Lányi Kálmán</i> : A jó és jódot barna színnel oldó anyagok egyensúlya. (Folyt.)	120

---

### Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépeltessék le, lehetőleg a félív egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefelenyomatokat haladéktalanul javítsák ki, de átszővegezés nélkül.

Minden kézírathoz mellékelendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegen nyelvű kivonat.

A szerzők díjtalanul 25 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják rá kézirataikra, valamint azt is, hogy borítékkal, vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefelenyomatok: dr. P l a n k J e n ő műegyetemi m. tanár címére (Budapest, I., Budafoki-út 8. sz., II. em.) küldendő.

---



# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

XXXIII. KÖTET.

1927. AUGUSZTUS

8. FÜZET.

## Nemelektrolytek hatása a $H^-$ - és $Cl^-$ -ion abszolút alkoholos oldatban mért aktivitására.

Pósa Vilmos-tól.

Ismert tény, hogy a vízben oldott elektrolytek elektrochemiai aktivitása megváltozik, ha más, semleges anyagok is jelen vannak, vagyis olyanok, melyek az ionokkal chemiai reakcióba nem lépnek. Ez a jelenség az Arrhenius-féle, úgynevezett klasszikus ionelmélettel nem értelmezhető, arra van tehát hivatva, hogy ezen a téren elméleti ismereteinket továbbfejlessze. Ilyen irányú mérések vizes oldatokkal elég nagy számban történtek, legutoljára ebben a laboratóriumban,<sup>1</sup> nemvizes oldatokkal rendszeres mérések mindezekig nem történtek. Jelen dolgozatban oldószernek aethylalkoholt választottam és ebben sósavat oldva vizsgáltam, hogy különböző nemelektrolyteket elegyítve az oldathoz és a sósav összkonzentrációját állandóan hagyva, miképpen változik a  $H^-$ - és  $Cl^-$ -ion elektrochemiai aktivitása, melyet koncentrációs galvánelemek E. M. E.-je segítségével mérhetünk. Az aethylalkoholnak, mint oldószernek előnye, hogy a választható nemelektrolytek száma sokkal nagyobb, mint víz esetében, hátránya, hogy alkalmas elektródok nehezebben állíthatók elő és kisebb pontossággal mérhetők. Azoknak jegyzékét, akik nem vizes, különösen pedig aethylalkoholos oldatokkal E. M. E.-méréseket végeztek, a mellékelt lábjegyzékben adom,<sup>2</sup> a teljességre irányuló igény nélkül.

### A kísérleti berendezés.

**Az AgCl-elektród készítése.** Körülbelül  $1 \times 2$  cm méretű vékony Pt-lemezt  $0.001 \text{ A/cm}^2$  áramsűrűséggel  $1\frac{1}{2}$  óra hosszat ezüstözünk a használatos összetételű oldatban, ezután az elektródot többször megújított desz-

<sup>1</sup> L. Dr. Schönwald Éva, Dissertatio: Magy. Chem. Folyóirat, 1927.

<sup>2</sup> Jones: Zeitschr. f. Phys. Chem. 14, 436. — Jones és Schmith: Amer. Chem. Journ. 24, 397. — Kahlenberg: Journ. Phys. Chem. 3, 389; 4, 709. Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 385. — Salvadori: Gazz. Chim. 29, 1. — Sackur: Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 387. — Abegg és Neustadt: Zeitschr. f. Phys. Chem. 69, 486; Zeitschr. f. Elektrochem. 15, 264. — Dempwolff: Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 126. — Newbery: Journ. Chem. Soc. 101, 2249; 105, 2302, 2553; 107, 852. — Lapworth és Partington: Journ. Chem. Soc. 99, 1424. — Hardman és Lapworth: Journ. Chem. Soc. 99, 2242; 11, 2249. — Fischer: Zeitschr. f. anorg. Chem. 81, 184. — Isgarischew: Zeitschr. f. Elektrochem. 18, 568; 19, 132, 491. — Pearce és Mortimer: Journ. Amer. Chem. Soc. 40, 509. — Plarce és Hart: Journ. Am. Chem. Soc. 44, 2412. — Conant és Fieser: Journ. Am. Chem. Soc. 44, 2488. — Krumreich: Zeitschrift f. Elektrochem. 22, 463.



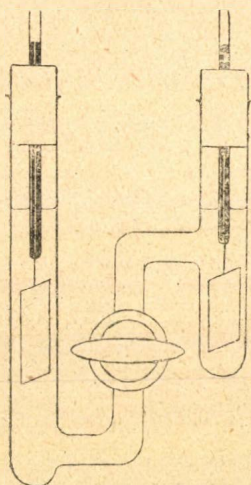
tillált vízben napokig áztatjuk, vagy időnyerés céljából gyakran váltott forró vízben több óra hosszat mossuk. Majd tetszésszerű koncentrációjú sósavban az előbbi, vagy még ennél is kisebb áramerősséggel anód gyanánt kapcsolva addig (körülbelül  $\frac{1}{2}$  óra) chlórozzuk, míg felülete halványulás nem lesz. Az így készült elektródok vizes oldatban minden további nélkül használhatók, aethylalkoholos oldatban azonban csak akkor adnak 0.1 milli-V-ig konstans értékeket, ha az oldatokat a következő eljárás szerint készítjük: ha pl. 0.01 n HCl-t akarok készíteni, akkor egyenlő térfogatú 0.02 n HCl-t és  $\text{Ag}_2\text{O}$ -val telített tiszta alkoholt elegyítek; ekkor az oldat minimális AgCl keletkezése folytán megtörik s az ezüst-ionkoncentráció mindenütt felveszi a telítettségnek megfelelő értéket. Az  $\text{Ag}_2\text{O}$  oldékonysága abszolút alkoholban saját kísérleteim szerint  $0.078 \text{ g Ag}_2\text{O}/1 = 0.073$

$\frac{\text{gAg}}{1}$ . Használat előtt az elektródokat alkoholba mártottam és a levegőn megszáritottam.

Elektródedény gyanánt az alkohol gyors párolgása miatt teljesen zárt edényt kellett vennem. Legcélszerűbbnek találtam a mellékelt ábrán feltüntetett edényt. A csap a mérés tartama alatt is zárva volt. Az edény baloldali szárába mindig a nagyobb sűrűségű oldatot töltöttem.

A hidrogénelektrod előállítására csak hosszas próbálkozás után sikerült. Az elektród anyagául legcélszerűbb sima Ir-réteggel bevont aranylemez alkalmazni. Az oldaton át folytonos áramban buborékoltatunk hidrogént, melyet gondosan tisztítunk és vastagfalú vákuum gummicsőben vezetünk. Különösen fontos, hogy a hidrogéngázt izzó rézen vagy platina-aszbeszten vezetve keresztül, az oxigén nyomaitól is megszabadítsuk. Ez eljárás 1 mV-on belül egyező értékeket adott, de csak akkor, ha nemelektrolyt nem volt jelen. Utóbbi esetben a chinhidron-elektrodot kellett alkalmazni, melyet a szokásos módon állítottam össze, de elektródedény gyanánt a már leírt zárt edényt használtam. Az értékek 1—2 mV-on belül egyeztek.

**Az elektromos erő mérése** elektrosztatikai úton, binans-elektrometerrel történt.<sup>1</sup> Galvanométert azért nem használhattam, mert a nem vizes oldatok vezetőképessége 0.01 n. oldatban már igen gyenge. Hogy az elektrométert galvánelem E. M. E.-jének mérésére használni lehessen, bizonyos óvintézkedések betartása szükséges. Így mindazokat a vezetőket, melyek közvetlenül földelve nincsenek, nagyon tökéletesen szigetelni és külső elektromos hatásoktól védeni kell. Üveg- vagy paraffin-szigetelés nem elégséges. Használhatunk földelt fémcsőben kifeszített és attól kéndugókkal elszigetelt vezetőt, vagy egyszerűbben ólomcsőben futó, oparittal, esetleg más szigetelő anyaggal védett rézdrótot (átütési feszültség 750—1000 V). Ez utóbbinak előnye, hogy hajlítható. Az ólomcsövet állandóan földelni kell. Ugyancsak az izoláció tökéletesítése céljából nem használhattam vízzel töltött termostatot,



1 ábra.

<sup>1</sup> A mérés módjára nézve lásd például K o h l r a u s c h : Lehrb. d. Prakt. Physik.



hanem légtermostatot. Ennek hőmérsékletét  $25 \pm 1^\circ$ -on tartottam. Keverőt és regulátort nem használtam.

**Az anyagok tisztítása.** Az abszolút alkohol előállításában Winkler Lajos eljárását követtem, annak második, módosított formájában<sup>1</sup> (Careszelékkal), az összes utasításokat pontosan követve. A desztillálásra olyan készüléket használtam, mely mindenütt üvegcsiszolatokkal volt ellátva. A különböző időkben előállított alkoholminták víztartalma közelítőleg egyező, és pedig 0.0–0.1% volt.

A használt nemelektrolytek Kahlbaum-féle készítmények voltak, melyeket a szokásos módon tisztítottam.

A hidrogén-elektrodokhoz használt hidrogén-gázt Merck-féle „garantiert arsenfrei” jelzésű zinkből fejlesztettem. A chinhydron szublimálással tisztított chinonból és vízből átkristályosított hidrochinonból készült, alkoholos oldataik összeöntése útján.

Az alkoholos sósavoldatokat úgy készítettem, hogy tömény sósavba tömény kénsavat csepegtettem, a fejlődő sósavgázt előbb tömény sósavat, majd szárítás végett tömény kénsavat tartalmazó mosóüvegen vezettem át, ezután pedig abszolút alkohollal elnyelettem.

Az alkoholos sósavoldat titerét hosszú ideig (egy évig) figyelemmel kísértem és azt tapasztaltam, hogy az oldat töménysége csökken, de ez a változás, ha csak néhány hétről van szó, elhanyagolható. A HCl és abszolút alkohol egymásra hatásának sebességi coefficiente a laboratóriumban uralkodó átlagos hőmérsékleten:  $0.00054 \text{ nap}^{-1}$ . Négyhetesnél régebbi oldatokat nem használtam.

### A mérési eredmények és azok értelmezése.

Mindenekelőtt különböző koncentrációjú tiszta alkoholos sósavat véve, koncentrációs elemeket állítottam össze és mértem ezen elemek E. M. E.-jét AgCl-, illetőleg  $\text{H}_2$ -elektrodokat alkalmazva. (A következőkben nem fogom külön hangsúlyozni, hogy valamennyi adat abszolút alkoholos oldatra vonatkozik.) Sematikusan ábrázolva tehát a következő elemek E. M. E.-jét mértem:

- a)  $\text{Ag, AgCl} | 0.01 \text{ n HCl} | x\text{-n HCl} | \text{AgCl, Ag} \quad (E_{\text{Cl}})$   
 b)  $\text{Ir}, ^2 \text{H}_2 (1 \text{ atm.}) | 0.01 \text{ n HCl} | x\text{-n HCl} | \text{H}_2 (1 \text{ atm.}) \text{ Ir. } (E_{\text{H}})$

A mérési adatok az I. táblázatban vannak összeállítva. Az előjel pozitív, ha a működésben levő elem pozitív pólusa a 0.01 n. oldatba merülő elektród, ellenkező esetben negatív. Az Ir-elektrodok közönséges

I. a) TÁBLÁZAT.

x	$E_{\text{Cl}}$
1.0	0.1020 V
0.5	0.0870 "
0.1	0.0517 "
0.05	0.0364 "
0.01	$\pm 0.0000$ "
0.001	$-0.0513$ "

I. b) TÁBLÁZAT.

x	$E_{\text{H}}$
0.2	$-0.0508$ V
0.1	$-0.0390$ "
0.02	$-0.0116$ "
0.01	0.0000 "

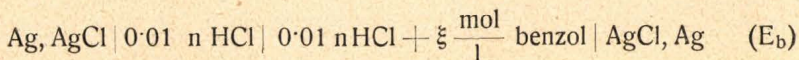
<sup>1</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 29, I. 18, 1916.

<sup>2</sup> Az Ir-elektrodok készítésére vonatkozólag l. Ostwald-Luther: Physiko-chemische Messungen, 4. kiadás, 476. oldal.



nyomású hidrogénnel voltak körülveve. Átszámítás 760 mm nyomásra nem volt szükséges. A közölt adatok több mérés középértékei, melyek egymással  $1/2-1$  mV-on belül megyeztek.

Ezután a következő elemek E. M. E.-jét mértem. (II. táblázat.)



II. TÁBLÁZAT.

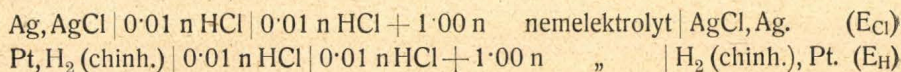
$\xi$	$E_b$	$E_b/\xi$
0.74	4.8 mV	6.5 mV
2.00	11.8 "	5.9 "
3.00	16.6 "	5.5 "

II. TÁBLÁZAT (folyt.)

$\xi$	$E_b$	$E_b/\xi$
3.92	22.6 mV	5.8 mV
5.02	28.6 "	5.7 "
5.93	36.0 "	6.1 "

Ezen adatokból kitűnik, hogy a mért E. M. E. a nemelektrolyt koncentrációjával arányosan nő; ezt az összefüggést arra használtam fel, hogy a különböző nemelektrolyteket tartalmazó oldatok esetében mért E. M. E.-t  $\xi = 1 \frac{\text{mol}}{1}$ -re átszámítsam lineáris interpolációval.

A különböző nemelektrolyteket tartalmazó elemek sémája:



A III. táblázatban a szénhidrogének, a IV.-ben az alkoholok, az V.-ben a halogénszármazékok, a VI.-ban egyéb vegyületek hatása van feltüntetve. A VII. táblázat a már közölt adatok alapján az izomervegyületek, a VIII. táblázat pedig a telítetlen és a hozzájuk tartozó, vagy velük rokon telített vegyületek hatását állítja szembe. Az E. M. E. előjelét pozitívnak vagy negatívnak vettem aszerint, amint az illető nemelektrolyt az aktivitást növeli vagy csökkenti.

A 4. és 5. rovat az ionok relativ aktivitását tünteti fel a  $0.01 \text{ n HCl}$  ionjainak aktivitására, mint egységre vonatkoztatva. A számítás a Nernst-féle képlettel történt, azon feltevés mellett, hogy a  $\text{H}_2$  és  $\text{Cl}_2$  elektrolytes oldási tenziója és az ionok átvételi száma nem szenvedtek lényeges változást a nemelektrolyttól. Nernst szerint ugyanis:

$$E_{Cl} = 2 n_H \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl}}{a'_{Cl}} \quad \text{és} \quad E_H = 2 n_{Cl} \frac{RT}{F} \ln \frac{a_H}{a'_{H}},$$

ahol  $a'$  jel a nemelektrolytet nem tartalmazó, tiszta alkoholos sósavra vonatkozik. Ezen egyenletekből a relativ aktivitás kiszámítható. Az átvételi számok értékét saját méréseim alapján számítottam ki és  $n_{Cl} = 0.43$ ,  $n_H = 0.57$ -nek találtam. Az utolsó rovat azon  $x$  nemelektrolytkoncentrációt tünteti fel, amely a valóságban mért elemnél alkalmaztatott és amely alapján az  $1 \text{ mol/l}$ -re való átszámítás történt. Ezen adatok tájékoztatnak a közölt számadatok pontosságáról. Minthogy a mérések max. bizonytalansága  $E_{Cl}$ -nél körülbelül  $0.5 \text{ mV}$ ,  $E_H$ -nál  $1-1\frac{1}{2} \text{ mV}$ , függetlenül az E. M. E. nagyságától (ha az körülbelül  $0.05 \text{ V}$ -nál nem nagyobb), a relativ, százalékos hiba a nagyobb értékeknél kisebbre tehető.



## III. TÁBLÁZAT.

	$E_{Cl}$	$E_H$	$a_{Cl}$	$a_H$	$x$
n-pentán .....	8·5 mV	4·9 mV	1·33	1·25	0·897
n-hexán .....	8·3 "	6·8 "	1·32	1·36	0·925
benzol .....	5·9 "	4·0 "	1·22	1·20	—
toluol .....	7·9 "	7·0 "	1·31	1·37	0·825
m-xylol .....	10·4 "	6·0 "	1·42	1·31	0·770
p-xylol .....	10·6 "	7·5 "	1·43	1·40	0·966
mesitylen .....	10·0 "	7·7 "	1·405	1·415	0·728
amylen .....	— 26·4 "	— 19·5 "	0·30	0·41	0·764

## IV. TÁBLÁZAT.

	$E_{Cl}$	$E_H$	$a_{Cl}$	$a_H$	$x$
methylalkohol .....	— 2·0 mV	— 1·3 mV	0·935	0·94	1·06
n-propylalkohol .....	— 0·5 "	— 0·8 "	0·98	0·97	1·46
n-butylalkohol .....	2·3 "	3·2 "	1·08	1·15	0·941
sec. butylalkohol .....	2·7 "	2·8 "	1·10	1·13	1·91
tert. butylalkohol .....	2·1 "	1·5 "	1·07	1·07	0·960
glykol .....	— 6·2 "	— 5·2 "	0·81	0·80	1·86
glycerin .....	— 10·6 "	— 7·5 "	0·70	0·71	0·973
benzylalkohol .....	1·7 "	2·0 "	1·06	1·09	1·09
fahéjalkohol .....	— 8·4 "	— 6·6 "	0·75	0·74	0·62

## V. TÁBLÁZAT.

	$E_{Cl}$	$E_H$	$a_{Cl}$	$a_H$	$x$
methylenchlorid .....	5·5 mV	4·4 mV	1·21	1·22	0·618
chloroform .....	5·4 "	4·7 "	1·20	1·23	0·740
széntetrachlorid .....	6·9 "	4·8 "	1·26	1·24	1·34
propylchlorid .....	6·2 "	6·0 "	1·24	1·31	1·05
chlorbenzol .....	4·7 "	5·0 "	1·18	1·25	0·571
aethylbromid .....	11·1 "	9·6 "	1·46	1·54	0·556
propylbromid .....	13·6 "	12·0 "	1·59	1·72	0·993
tetrabrom-aethan .....	12·7 "	8·5 "	1·54	1·47	0·905
allylbromid .....	10·5 "	9·0 "	1·43	1·50	0·482
$\alpha$ -bromnaphtalin .....	6·4 "	4·9 "	1·25	1·25	1·14

## VI. TÁBLÁZAT.

	$E_{Cl}$	$E_H$	$a_{Cl}$	$a_H$	$x$
aethylaether .....	9·0 mV	7·0 mV	1·36	1·37	0·835
anisol .....	6·3 "	4·5 "	1·24	1·225	1·19
acetone .....	6·2 "	4·6 "	1·235	1·23	1·69
vajsavas methyl .....	11·3 "	9·7 "	1·47	1·55	0·751
thiophen .....	4·5 "	4·0 "	1·17	1·19	0·84
acetonitril .....	4·3 "	3·9 "	1·16	1·19	0·99
víz .....	— 15·0 "	— 49·0 "	0·60	0·11	1·00



## VII. TÁBLÁZAT.

	$E_{Cl}$	$E_H$	$a_{Cl}$	$a_H$	$x$
n-propylalkohol ...	— 0·5 mV	— 0·8 mV	0·98	0·97	1·46
acetone ...	6·2 "	4·6 "	1·235	1·23	1·69
m-xylol ...	10·4 "	6·0 "	1·42	1·31	0·770
p-xylol ...	10·6 "	7·5 "	1·43	1·40	0·966
n-butylalkohol ...	2·3 "	3·2 "	1·08	1·15	0·941
sec. butylalkohol ...	2·7 "	2·8 "	1·10	1·13	0·191
tert. butylalkohol ...	2·1 "	1·5 "	1·07	1·07	0·960
aethylaether ...	9·0 "	7·0 "	1·36	1·37	0·835
benzylalkohol ...	1·7 "	2·0 "	1·06	1·09	1·09
anisole ...	6·3 "	4·5 "	1·24	1·225	1·119

## VIII. TÁBLÁZAT.

	$E_{Cl}$	$E_H$	$a_{Cl}$	$a_H$	$x$
amylene ...	— 26·4 mV	— 19·5 mV	0·30	0·41	0·764
n-pentane ...	8·5 "	4·9 "	1·33	1·25	0·897
fahéjalkohol ...	— 8·4 "	— 6·6 "	0·75	0·74	0·62
(benzylalkohol) ...	1·7 "	2·0 "	1·06	1·09	1·09
allylbromide ...	10·7 "	9·0 "	1·43	1·50	0·482
propylbromide ...	13·6 "	12·0 "	1·59	1·72	0·993

Ez adatokból az alább felsorolt szabályszerűségek olvashatók ki: A nemelektrolytek, a vizet kivéve, a  $H^+$ - és  $Cl^-$ -ionra közel egyenlő mértékben hatnak. A szénhidrogének, azok halogénszármazékai és a legtöbb más vegyület, az alkoholokat, a vizet és a telítetlen vegyületeket kivéve, növelik az ionaktivitást. Ez a hatás általánosságban nő a molekulát alkotó atomok számával, illetőleg a molekulasúllyal. Homológ soroknál a hatás eleinte gyorsabban, majd lassabban nő.

Alkoholok az aktivitást csökkentik, és pedig annál inkább, minél több vegyértékűek. Az egyvegyértékű alkoholnál kitűnik, hogy a homológ sornak magasabb tagjai felé haladva, az aktivitáscsökkentő hatás mindig kisebb lesz, a butylalkoholoktól kezdve pedig növelő hatásba csap át. Ez teljes összhangzásban van a szénhidrogénekről mondottakkal.

A telítetlen vegyületek a telítettekkel szemben csökkentik vagy kisebb mértékben növelik az aktivitást.

Izomer vegyületekre nézve a következőket mondhatjuk: ha két vegyület helyzeti vagy láncizomeriát mutat, aktivitást változtató hatásuk egyforma, de metamer vegyületek az aktivitásra általában különböző mértékben hatnak.

A víz az ionaktivitást nagymértékben csökkenti; a csökkentő hatás a  $H^+$ -ionra különösen nagy.

A felsorolt jelenségeket a következőképen lehet értelmezni. Ha az alkoholban sósavat oldunk, a  $H^+$ - és  $Cl^-$ -ionok kölcsönhatásba lépnek az alkoholmolekulákkal, ionszolvátok képződnek. A solvatació folyamatára



alkalmazva a tömeghatás törvényét, ki lehet mutatni,<sup>1</sup> hogy a nemszolvatált ionok aktivitásának nőnie kell abban a mértékben, amint — nemelektrolyt hozzáadására — csökken az oldószer tenziója, illetőleg parciális nyomása; vagyis a nemelektrolyt csökkenti az alkohol aktiv tömegét és ezáltal deszolvatálja az alkoholszolvatokat.

Ezenkívül még egy másik folyamat is végbemegy: a nemelektrolyt-molekulák a szabad ionokkal új szolvátokká egyesülnek és ezáltal ismét csökkentik a nemszolvatált, szabad ionok aktivitását, ami az elektródpotenciált tulajdonképpen megszabja.<sup>2</sup> E két folyamattól függ az aktivitás megváltozása és ezáltal az E. M. E. értéke.

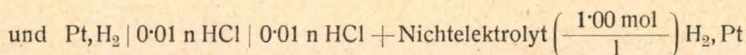
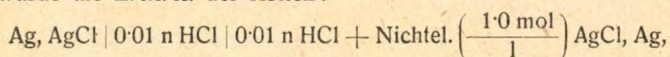
Eszerint a fentebbi törvényszerűségeket így is mondhatjuk: a szénhidrogének és halogénszármazékaik az alkoholszolvatokat deszolvatálják, de maguk csak kis mértékben szolvatálnak. Az egyvegyértékű alkoholok az alkoholszolvatokat deszolvatálják és a elszabadított ionokkal maguk új szolvátokká egyesülnek; a két folyamat itt körülbelül egyensúlyban van. A butyl-alkoholoknál még a deszolvatáló hatás úlnyomó, a propylalkoholnál már az új, propylalkoholos szolvátok képződése. Végül a többvegyértékű alkoholok és a víz sokkal nagyobb mértékben szolvatálnak, mint az aethylalkohol; ezek az ionaktivitást csökkentik.

\* \* \*

Kísérleteimet a budapesti Kir. Magy. Pázmány Péter Tudományegyetem III. sz. chemiai intézetében végeztem. Az intézet igazgatójának, mélt. dr. Buchböck Gusztáv ny. r. egyet. tanár úrnak az állandó érdeklődésért és szíves támogatásáért ezúton is hálás köszönetet mondok. Köszönettel tartozom továbbá dr. Erdey Grúz Tibor egyet. tanársegéd úrnak. Munkám az Orsz. Magy. Természettudományi Alap anyagi támogatásával jött létre, amiért szintén őszinte köszönetemet fejezem ki.

### Die Wirkung verschiedener Nichteлектроlyte auf die elektrochemische Aktivität der Wasserstoff- und Chlorionen in absolutem Aethylalkohol.

Es wurde die E. M. K. der Ketten:



gemessen und daraus mit der Annahme, daß die elektrolytische Lösungstension sich durch Zusatz des Nichteлектроlyten nicht merklich ändert, die Aktivität der Ionen berechnet.

Es wurde gezeigt, daß die E. M. K. der Ketten der Konzentration des Nichteлектроlyten proportional ist. Die Aktivität der H- und Cl-Ionen wird durch den Nichteлектроlyten beinahe gleichermaßen beeinflußt, und zwar üben die Kohlenwasserstoffe und Halogenderivate eine vergrößernde, die Alkohole eine herabsetzende Wirkung auf die Aktivität der Ionen aus. Diese Wirkung wächst mit dem Molekulargewicht des Stoffes; bei den Alkoholen wächst die herabsetzende Wirkung mit der Wertigkeit in hohem Maße. Verbindungen mit doppelter Bindung setzen die Ionenaktivität herab. Ketten- und stellungsisomere Verbindungen beeinflussen die Ionenaktivität gleich stark, dagegen kann die Wirkung metamerer Verbindungen

<sup>1</sup> 1. Schönwald Éva: Dokt. diss. Magy. Chem. Folyóirat, 1927.

<sup>2</sup> 1. Bjerrum: Zeitschrift f. anorg. Chem., 109, 275; Zeitschr. f. Phys. Chem., 104, 409.



merklich differieren. Eine Ausnahme im Vergleich zu den organischen Nichtelektrolyten bildet das Wasser, indem es die Aktivität der Ionen stärker und ausserdem ungleich (diejenige der H-Ionen in höherem Maße) vermindert.

Dieser Einfluß auf die Ionenaktivität wird durch Desolvatisieren der Alkoholsolvate, bzw. solvatisierende Wirkung der zugesetzten Nichtelektrolyte erklärt. Jeder Nichtelektrolyt vermindert die aktive Masse des Alkohols, demzufolge desolvatisieren sich die Alkoholsolvate und die Aktive Masse der freien Ionen wächst. Die vergrößernde Wirkung wird teilweise dadurch aufgehoben, oder in herabsetzende Wirkung verwandelt, daß die zugesetzten Nichtelektrolyt-Moleküle sich mit den frei gewordenen Ionen zu neuen Solvaten verbinden.

Wilhelm Pósa.

## A jód és a jódot barna színnel oldó anyagok egyensúlya.

Irta: Lányi Kálmán.

(Közlemény a m. kir. Állatorvosi Főiskola kémiai intézetéből.)

(Folytatás.)

IV. Lényegileg ugyanez állapítható meg az etilalkohol esetében is (lásd a 2. táblázatot).

A  $K_{n=2}$  értékek itt is oly nagyfokú változást mutatnak az etilalkohol

### 2. TÁBLÁZAT.

(Etilalkohol.)

C	B	$K_{n=1}$	$K_{n=2}$	$\delta_1$	$\delta$	$K_2$	$K'_{n=1}$
0 C°-on							
0.0000	0.04503*	—	—	—	—	—	—
0.2054	0.05555	0.831	0.231	—	0.9562	8.15	0.801
0.4097	0.06533	0.864	0.479	0.9614	0.9230	8.62	0.799
0.6086	0.07408	0.896	0.745	0.9564	0.8877	8.13	0.804
0.8075	0.08290	0.912	1.009	0.9534	0.8714	9.09	0.795
1.0252	0.09240	0.929	1.304	0.9380	0.8579	10.13	0.784
1.2321	0.10150	0.936	1.583	0.9716	0.8506	11.39	0.769
1.6210	0.11930	0.937	2.083	—	—	—	0.737
2.0128	0.13650	0.945	2.906	—	—	—	0.713
11.70 C°-on							
0.0000	0.07238*	—	—	—	—	—	—
0.2014	0.08493	1.09	0.18	—	0.9787	16.99	1.066
0.4037	0.09698	1.12	0.37	0.9753	0.9560	15.74	1.068
0.5956	0.10800	1.14	0.56	0.9759	0.9369	15.59	1.071
0.8068	0.12017	1.15	0.77	0.9803	0.9275	18.00	1.059
1.0099	0.13187	1.16	0.97	0.9834	0.9220	20.73	1.045

\* A jód oldhatósága *tiszta*  $\text{CCl}_4$ -ben.



koncentrációjának változásával, hogy ezt a feltevést eleve el kell vetnünk. A  $K_{n=1}$  értékeknél az etilalkoholkoncentráció változásával azonban nagyobb eltéréseket látunk, semhogy ezeket tisztán a kísérleti hibáknak, ill. a tömeghatás törvénye korlátolt érvényességének tulajdoníthatnánk. Ezen eltérések értelmezésénél kézenfekvő volt arra a körülményre gondolni, hogy a tiszta etilalkohol nem követi az Eötvös-törvényt. Ezért önként adódott, hogy  $\text{CCl}_4 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  elegyeknél az utóbbi asszociációját figyelembe vegyem. Ha feltételezzük azt, hogy az asszociált (kettős) molekulák nem reagálnak a jóddal, akkor a  $K_{n=1}$  értékek emelkedő tendenciája minőségileg az asszociáció feltételezésével könnyen megmagyarázható. Az asszociáció foka ugyanis az alkoholkoncentráció növekedésével nő; a fenti feltevés alapján tehát nem az alkohol összes koncentrációját (a lemerített alkoholt) kell számításba venni, hanem ezt a koncentrációt az asszociált molekulák koncentrációjával meg kell kisebbiteni. Az egyensúlyi állandó tehát a következő egyenlettel lesz kifejezhető:

$$K'_{n=1} = \frac{\delta (C - M) \cdot (B - M)}{M}$$

ahol  $\delta$  az a szám, mely megmondja, hogy az etilalkohol szabad (jód által nem kötött) molekuláinak hányadrésze van egyszerű molekulák alakjában jelen.

Miután az alkoholkoncentráció növekedésével a  $\delta$  értéke csökken, ennek az egyenletbe való bevezetése a  $K_{n=1}$  értékek kisebbedését fogja maga után vonni, és pedig annál inkább, minél nagyobb az alkoholkoncentráció. Qualitative eleve látható tehát, hogy az asszociáció tekintetbevételével a  $K'_{n=1}$  értékek csekélyebb változást fognak mutatni.

A közölt mérésekből mód nyílik a  $\delta$  értékek kiszámítására. Jelöljük két különböző etilalkoholkoncentrációnál a  $\delta$  értékeket  $\delta_1$ , ill.  $\delta_2$ -vel, a szabad alkoholkoncentrációkat  $(C_1 - M_1)$ , ill.  $(C_2 - M_2)$ -vel és az addíciós vegyületkoncentrációkat  $M_1$ , ill.  $M_2$ -vel, akkor, miután az egyensúlyi állandók mindkét esetben szükségképen egyezők, lesz

$$\frac{\delta_1 (C_1 - M_1) (B_1 - M_1)}{M_1} = \frac{\delta_2 (C_2 - M_2) (B_2 - M_2)}{M_2},$$

miután azonban a szabad jód koncentrációja, vagyis  $(B_1 - M_1)$ , ill.  $(B_2 - M_2)$  értékek egyenlők (mindkettő a jód oldhatóságát jelenti tiszta, etilalkoholmentes  $\text{CCl}_4$ -ben), lesz:

$$\frac{\delta_1 (C_1 - M_1)}{M_1} = \frac{\delta_2 (C_2 - M_2)}{M_2} \dots \dots \dots 3.$$

Másrészt két különböző etilalkoholkoncentráció esetén az etilalkohol asszociációs állandói is egyenlők lévén, lesz:

$$\frac{(C_1 - M_1)^2 \delta_1^2}{\frac{1}{2} (1 - \delta_1) (C_1 - M_1)} = \frac{(C_2 - M_2)^2 \delta_2^2}{\frac{1}{2} (1 - \delta_2) (C_2 - M_2)}$$

vagy:

$$\frac{(C_1 - M_1) \delta_1^2}{1 - \delta_1} = \frac{(C_2 - M_2) \delta_2^2}{1 - \delta_2} \dots \dots \dots 4.$$



A 3.-ból kifejezve a  $\delta_2$ -t:

$$\delta_2 = \frac{\delta_1 (C_1 - M_1) M_2}{(C_2 - M_2) M_1}$$

és ezt a 4.-be helyettesítve, a  $\delta_1$ -re a következő kifejezést kapjuk:

$$\delta_1 = \frac{M_2^2 (C_1 - M_1) - M_1^2 (C_2 - M_2)}{M_2 (C_1 - M_1) (M_2 - M_1)} \quad . \quad . \quad . \quad 5.$$

Ha pedig a  $\delta$  értékek ismereteseek, akkor kiszámíthatjuk az etilalkohol asszociációs állandóját is:

$$K_2 = \frac{2 \delta^2 (C - M)}{1 - \delta};$$

ebből a  $\delta$ -t kifejezve és a  $K'_{n=1} = \frac{\delta (C - M) (B - M)}{M}$  egyenletbe helyettesítve lesz:

$$K'_{n=1} = \frac{[-K_2 + \sqrt{K_2^2 + 8K_2 (C - M)}] (B - M)}{4M}$$

Számításaim menete a következő volt: mindenekelőtt meghatároztam a  $\delta_1$ -et, vagyis az etilalkohol  $\delta$ -ját 0.2 mólos elegynél, úgy hogy az ezen etilalkoholkoncentrációval bíró kísérletek eredményét a nagyobb etilalkoholkoncentrációval bíró kísérletek eredményeivel kombináltam az 5. egyenlet szerint (lásd 2. táblázat 5. oszlop); a kapott négy megoldás középértékével kiszámítottam a különböző alkoholkoncentrációkra vonatkozó  $\delta$ -kat (6. oszlop), majd ezek segítségével a  $K_2$ -ket; az utóbbiak középértékével (a szaggatott vonal alatti értékeket már nem véve számításba) meghatároztam a  $K'_{n=1}$ -et.

A előző 2. táblázatból látható, hogy a  $K_2$ -értékek elég nagy eltéréseket mutatnak. Ezen eltérések azonban csak onnan erednek, hogy a kísérleti hibák itt jelentékenyen megnagyobbodva jelentkeznek. Ami azonban  $K'_{n=1}$  értékeket illeti, azok a várakozásnak megfelelően tényleg jóval nagyobb allandóságot mutatnak, úgy hogy igazolva látszik az a feltevés, hogy a fenti korrekció alkalmazásával az egyensúlyi állandó szabatosabban határozható meg.

A széntetrakloridban oldott etilalkohol disszociáció fokát Bugarszky is meghatározta. Értekezésében<sup>1</sup> ugyanolyan értelmű disszociációfokokat ad meg, mint én; ezek azonban, jöllehet Bugarszky magasabb hőfokon (25 C°-on) dolgozott, mégis sokkal kisebbek: míg például Bugarszky 0.860 mólos etilalkohololdatnál 0.420-nak találta a disszociációfokot, addig én 0.759 mól szabad alkoholkoncentrációnál 11.7°-on 0.927-nek találtam az utóbbit.

V. Hasonlóképpen határoztam meg a jód és a metil-, illetve propilalkohol, továbbá az ecetsav egyensúlyi állandóját is. Az eredményeket a következő 3—5. táblázatokban közlöm.

<sup>1</sup> Magyar Chemiai Folyóirat, XII. évfolyam, 7—12. füzet.



## 3. TÁBLÁZAT.

(Metilalkohol.)

C	B	$K_{n=1}$	$K_{n=2}$	$\delta_1$	$\delta$	$K_2$	$K'_{n=1}$
0 C <sup>0</sup> -on							
0·0000	0·04503	—	—	—	—	—	—
0·1924	0·05240	1·13	0·1928	—	0·9747	13·89	1·10
0·4113	0·06005	1·19	0·4358	0·9693	0·9273	9·37	1·12
0·6169	0·06730	1·20	0·6594	0·9686	0·9165	11·96	1·11
0·8144	0·07426	1·21	0·8803	0·9765	0·9110	14·64	1·09
0·9927	0·08059	1·21	1·0750	0·9844	0·9091	17·41	1·08
1·2344	0·08910	1·22	1·3430	—	0·9059	20·76	1·06
1·6074	0·10223	1·22	1·7550	—	0·9029	26·33	1·02
2·0322	0·11676	1·23	2·2390	—	0·8953	30·02	1·00
11·80 C <sup>0</sup> -on							
0·0000	0·07278	—	—	—	—	—	—
0·1880	0·06184	1·436	0·2316	—	0·9832	18·34	1·388
0·4039	0·09201	1·456	0·5055	0·9767	0·9617	18·59	1·389
0·5961	0·10062	1·48 5	0·7634	0·9837	0·9408	16·99	1·396
0·8072	0·11001	1·505	1·0490	0·9849	0·9298	18·90	1·391
1·0105	0·11913	1·514	1·3230	0·9869	0·9214	20·81	1·376
1·1197	0·12372	1·527	1·4800	0·9838	0·9134	20·58	1·378

## 4. TÁBLÁZAT.

(Propylalkohol.)

C	B	$K_{n=1}$	$K_{n=2}$	$\delta_1$	$\delta$	$K_2$	$K'_{n=1}$
0 C <sup>0</sup> -on							
0·0000	0·04503	—	—	—	—	—	—
0·2078	0·05469	0·921	0·17	—	0·9653	10·49	0·890
0·4137	0·06364	0·953	0·34	0·9621	0·9326	10·20	0·892
0·6216	0·07208	0·994	0·54	0·9602	0·9009	9·74	0·896
0·8153	0·07996	1·010	0·72	0·9648	0·8862	10·78	0·887
1·0350	0·08889	1·018	0·92	0·9742	0·8762	12·29	0·873
1·3070	0·10012	1·026	1·17	—	0·8713	—	0·851
1·5430	0·10960	1·034	1·39	—	0·8647	—	0·837
2·0453	0·13120	1·035	1·83	—	0·8178	—	0·792



(Propylalkohol.)

C	B	$K_{n=1}$	$K_{n=2}$	$\delta_1$	$\delta$	$K_2$	$K'_{n=1}$
11·65 C°-on							
0·0000	0·07218	—	—	—	—	—	—
0·1981	0·08349	1·19	0·20	—	0·9811	19·03	1·171
0·4027	0·09468	1·22	0·41	0·9766	0·9590	17·85	1·179
0·5942	0·10505	1·23	0·61	0·9822	0·9490	21·17	1·175
0·8047	0·11627	1·25	0·84	0·9846	0·9394	24·16	1·171
1·0050	0·12671	1·26	1·06	0·9855	0·9298	26·07	1·165

## 5. TÁBLÁZAT.

(Ecetsav.)

C	B	$K_{n=1}$	$K_{n=2}$	$\delta_1$	$\delta$	$K_2$	$K'_{n=1}$
0 C°-on							
0·0000	0·04503	—	—	—	—	—	—
0·2014	0·04642	6·47	1·28	—	0·9659	10·93	6·25
0·3949	0·04765	6·75	2·61	0·9512	0·9260	9·09	6·32
0·5994	0·04895	6·84	4·02	0·9679	0·9127	11·36	6·23
0·7966	0·05011	7·01	5·48	0·9677	0·8898	11·37	6·23
0·9915	0·05125	7·14	6·94	0·9701	0·8752	12·10	6·18
1·1483	0·05217	7·20	8·11	0·9726	0·8675	12·96	6·12
11·15 C°-on							
0·0000	0·06986	—	—	—	—	—	—
0·2038	0·07148	8·74	1·74	—	0·9778	17·42	8·533
0·4063	0·07300	8·97	3·56	0·9739	0·9524	15·38	8·565
0·5973	0·07440	9·13	5·33	0·9755	0·9358	16·16	8·569
0·8973	0·07654	9·32	8·17	0·9789	0·9170	18·06	8·493
1·1814	0·07858	9·40	10·86	0·9828	0·9089	21·26	8·356

Ezen három táblázatot vizsgálva, rögtön kitűnik, hogy a  $K_{n=2}$  értékek nagy változásai miatt az ezeknek megfelelő  $2A + J_2 \rightleftharpoons A_2J_2$  reakció ezen anyagoknál sem tételezhető fel. A 3. oszlopból azonban az  $A + J_2 \rightleftharpoons AJ_2$  reakció feltevésének jogossága megállapítható. A  $K'_{n=1}$  értékek itt is mindhárom esetben az alkohol, illetve ecetsav koncentrációjának növekedésével emelkednek, noha ez az emelkedés kisebb, mint az etilalkohol esetében. Ezért a  $K_{n=1}$  értékeket itt is — ép úgy, mint az etilalkoholnál — korri-



gáltam, annak feltételezésével, hogy ezen anyagok is részben asszociálódnak a széntetrakloridos közegben és hogy a jóddal csak az egyszerű molekulák reagálnak. Az eképen alkalmazott korrekció útján nyertem a táblázatokban feltüntetett  $K'_{n=1}$  értékeket, melyek, mint látható, kisebb változást mutatnak a koncentráció változásával, mint a nem korrigált  $K_{n=1}$  számok.

VI. Mint a táblázatokból látható, az egyensúlyi állandókat ( $K'_{n=1}$  értékeket) két különböző hőfokon határoztam meg, miért is lehetségessé vált az egyes szolvatációk *reakcióhőjének* meghatározása. Az erre vonatkozó számítások eredményeit, valamint a számításokra felhasznált egyensúlyi állandó-középértékeket a 6. táblázatban foglaltam össze.

6. TÁBLÁZAT.

Az aktiv anyag	A kísérlet hőfoka t C°	$K'_{n=1}$	A reakcióhő értéke cal.
CH <sub>3</sub> OH	0·00	1·100	3023
	11·80	1·386	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0·00	0·797	3785
	11·70	1·062	
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	0·00	0·891	3629
	11·65	1·172	
CH <sub>3</sub> COOH	0·00	6·24	4032
	11·15	8·54	
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	0·00	0·909	3811
	11·40	1·205	

Ha a három alkohollal kapott egyensúlyi állandókat és a megfelelő reakcióhőket vizsgáljuk, mindjárt megállapíthatjuk azt, hogy e három homológ-nál az eleve várható törvényszerűség itt nem tapasztalható, amennyiben az etilalkoholra vonatkozó egyensúlyi állandó kisebb, a reakcióhő pedig nagyobb, mint a metil-, illetve propilalkoholra vonatkozó. Megjegyzem, hogy hasonló (alig értelmezhető) eredményt kapott Radványiné, illetve Urbanek is e három alkohol és jód egyensúlyi állandóira nézve szén-diszulfidos közegben.

VII. A következő 7. táblázatban célszerűnek mutatkozott a kísérleteimből számított egyensúlyi állandókat az irodalomban eddig közöltekkel összehasonlítani:

E táblázatból látható, hogy eredményeim az optikai módszerrel nyert egyensúlyi állandóktól elég jelentékeny eltérést mutatnak, noha a 7. táblázatból látható eltérések a hőmérsékletkülönbségekkel alig hozhatók összefüggésbe. Miután az egyensúlyi állandók számításaim szerint a hőmérsék-



lettel csak csekély mértékben változnak, célszerűnek tartottam, hogy az oldhatóságnövekedés-mérésekre felhasznált anyagoknak legalább egy részével

## 7. TÁBLÁZAT.

A kísérleti anyag	$t$ C°	Az egyensúlyi állandó	A szerző
CH <sub>3</sub> COOH	24·5	3·83, 5·89, 7·75, 4·17*	Urbanek
	11·15	8·54	Lányi
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	24·0	1·65, 1·43, 1·69, 1·68*	Urbanek
	11·65	1·17	Lányi
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	25·0	0·813	Hildebrand és Glascock
	11·7	1·06	Lányi

\* Az egyensúlyi állandónak különböző hullámhossznál kapott értékei.

## 8. TÁBLÁZAT.

$$t = 7·0 \text{ C}^\circ$$

Az alkohol cc-ja mol/lit.	A jó d cc-ja mol/lit.	438 $\mu\mu$		518·5 $\mu\mu$	
		A molekuláris extinkció koefficiense	$K_{n=1}$	A molekuláris extinkció koefficiense	$K_{n=1}$
CH <sub>3</sub> OH					
0·1993	0·00504	204	1·95	866	1·98
0·3984	0·00505	276	1·90	806	1·90
0·6004	0·00505	337	1·90	760	1·95
0·8011	0·00505	394	1·84	714	1·89
1·0609	0·00500	457	1·78	665	1·84
0·000	0·00496	120	—	933	—
tiszta CH <sub>3</sub> OH	0·00500	1025	—	198	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH					
0·2009	0·00505	225	1·54	817	1·06
0·4007	0·00505	312	1·51	745	1·15
0·5972	0·00503	383	1·48	682	1·14
0·7981	0·00504	433	1·53	637	1·17
0·9998	0·00505	498	1·42	596	1·17
tiszta C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0·00498	1033	—	202	—



összehasonlításképen az egyensúlyi állandókat optikai úton is meghatározzam az oldhatósági kísérletek két hőfokán belül.

E célra a Radványiné és Urbanek által követett spektrálfotometriás módszert<sup>1</sup> használtam fel. Ily módon metil- és etilalkoholra vonatkozólag a 8. táblázatban összefoglalt eredményekhez jutottam.

Az ezen táblázatban összefoglalt egyensúlyi állandók értékei, mint látható, jóval magasabbak az oldhatóságnövekedés-mérések útján nyert értékeknél (lásd a 2. és 3. táblázatot). Csupán az etilalkoholnál 518  $\mu$ -nél, vagyis a széntetrakloridban oldott jód extinkció-maximuma helyén nyert eredmények tekinthetők a 2. táblázat megfelelő adataival kielégítően egyezőknek.

### Vizes elegyekkel végzett mérések.

I. Ezen kísérleteimben vizes közegben határoztam meg az éter és etilalkohol okozta jóddoldhatóságnövekedést. A kísérlet hőfoka mindenkor 25.0 C° volt. Rázókészülékül oly berendezés szolgált, melyben a használt becsiszolt dugójú palackok vízzel teljesen ellepve egy vízszintes tengely körül forogtak. Hogy a palackok szájához víz ne juthasson, a dugókat erős gummikupakkal láttam el. Tekintettel arra, hogy e kísérletek mindegyikében a jód koncentrációja aránylag igen kicsi, oly hibaforrásokra is tekintettel kellett lennem, amelyek egyéb körülmények között nem tekinthetők azoknak. Ilyen hibaforrások különösen a próbavételnél jelentkeztek. Ezért a termosztátban levő edényekből a próbavétel úgy történt, hogy az üveg dugót hirtelen egy kétfuratú gummidugóval cseréltem ki, melynek egyik nyílásába egy rövidebb üvegcső, a másikba pedig egy üveggyapotszűrő-toldalékkal ellátott kétjelű 25 cm<sup>3</sup>-es pipetta volt illesztve. Az üvegcsőbe való befújás által a pipettába nyomtam fel a titrálandó elegyeket és ezeket aztán gyorsan egy titráló üvegben lévő annyi ismert térfogatú  $\frac{n}{200}$  Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ba bocsátottam, mely nem volt elég az egész jód redukálásához; a felesleges jódot pedig  $\frac{n}{200}$  Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-val mindjárt megtitráltam.

Az étérnél még két hibaforrást kellett kiküszöbölni: 1. mivel 25 C°-on az elegy felett levő gőztér sok étert tartalmaz, azért az edényeket csaknem teljesen megtöltöttem az elegyekkel; 2. hogy az elegyek készítésénél éterveszteség ne legyen, az ismert mennyiségű étert jénai ampullába forrasztva vittem be az üvegbe, amelyeket aztán nagyon jól elzártam s az ampullákat heves rázással összetörtem.

Az egyensúlyi állandó kiszámításánál tekintetbe kell venni azt a körülményt, hogy a jód tiszta vízben barna színnel oldódik; a barna színt nyilván itt a jód vizes szolvátja okozza s így a tiszta vízben oldott jódnak csak egy  $\gamma$  törtrésze van nem-szolvatált állapotban jelen. Ezért az egyensúlyi állandók kiszámításánál a  $K_{n=1} = \frac{(C-M)(B-M)}{M}$  és  $K_{n=2} = \frac{(C-2M)^2(B-M)}{M}$  egyenleteket a következőképen módosítottam:

$$K_{n=1} = \frac{C(B-M)\gamma}{M} \quad \text{illetve} \quad K_{n=2} = \frac{C^2(B-M)\gamma}{M}$$

<sup>1</sup> Magyar Chemiai Folyóirat 1927.



Ezekben, mint látható, a  $(C - M)$  értékeket egyszerűen  $C$ -vel helyettesítem, amit az tett lehetővé, hogy az  $M$  értéke  $C$ -hez képest mindenütt elhanyagolhatóan kicsi. Másrészt a  $(B - M)$  értéke helyébe  $(B - M) \gamma$  került. Ez utóbbi módosítást a fenti körülmény tette szükségessé. A szabad, nem szolvatált jód koncentrációját tehát, melyet a széntetrakloridos kísérleteknél  $(B - M)$ -vel fejeztem ki, itt a  $(B - M) \gamma$  szorzat juttatja kifejezésre. Miután azonban a tömeghatás törvénye szerint  $\gamma$  értéke minden kísérletben azonos állandó szám (valódi tört), tehát az éter koncentrációjától független, azért a  $\frac{K_{n=1}}{\gamma}$  ill.  $\frac{K_{n=2}}{\gamma}$  értékeknek is állandóknak kell lenniök.

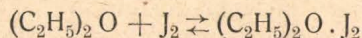
Az egyensúlyi állandó abszolút értéke azonban a vizes közegnél nem adható meg, miután  $\gamma$  értékének megállapítása a közölt kísérletek alapján nem lehetséges.

II. Az éteres kísérletek eredményeit a 9. táblázatban foglaltam össze:

9. TÁBLÁZAT.

C	B'	$\frac{K_{n=1}}{\gamma}$	$\frac{K_{n=2}}{\gamma}$
0·0000	0·001308	—	—
0·1000	0·001392	1·55	0·155
0·2000	0·001481	1·51	0·296
0·3000	0·001576	1·46	0·438
0·4000	0·001674	1·43	0·572
0·5000	0·001774	1·40	0·702
0·6000	0·001876	1·38	0·829

Ezen táblázatból látható, hogy a 4. oszlop értékeinek nagy változása miatt vizes elegyben sem lehet a  $2(C_2H_5)_2O + J_2 \rightleftharpoons [(C_2H_5)_2O]_2J_2$  reakciót feltételezni. A  $\frac{K_{n=1}}{\gamma}$  értékekre nézve azonban a fenti feltevés beválik; hogy az eltérések itt nagyobbak, mint a  $CCl_4$ -es elegyeknél, az csak annak tulajdonítható, hogy kis jódkoncentrációt nem lehet a kellő pontossággal meghatározni. Ennek figyelembevételével megállapítható, hogy az éter a jóddal vízben is a következő egyenlet szerint reagál:



(Vége következik.)



## Kivonat a szakosztályok ügyrendjéből.

### II. A szakosztályok tagjai.

7. A szakosztályoknak vannak:
- a) rendes,
  - b) rendkívüli és
  - c) vendégtagjai.
8. Valamely szakosztálynak *rendes* tagja a Természettud. Társulat minden fővárosi és vidéki tagja lehet, aki *ebbeli óhaját* a szakosztály *elnökénél* vagy *jegyzőjénél* bejelenti.
9. Valamely szakosztály rendkívüli tagjai lehetnek:
- a) Más szakosztály tagjai,
  - b) Az osztályülések iránt érdeklődő nem társulati tagok, akik a szaküléseken való részvételüket két rendes tag útján
- a szakosztály elnökénél vagy jegyzőjénél minden év elején bejelentik.
10. Egy szakosztályi ülés vendége lehet minden érdeklődő, kit valamely rendes tag arra az ülésre bevezet.
11. A rendes tagok jogai
- a) Az osztályüléseken jelen lehetnek,
  - b) Az aktív és passzív választási jog,
  - c) Előadásokat tarthatnak,
  - d) Az előadásokhoz hozzászólhatnak,
  - e) A szakosztály céljaira vezető indítványokat tehetnek.
12. A rendkívüli és vendégtagok jogai a megelőző 11 §. b) és e) pontja alatt említett jog kivételével ugyanazok.

## Kivonat a kémiai szakosztály ügyrendjéből.

### Az előadások rendje.

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizennégy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.
18. Vidéki tagok, akik dolgozataikat felolvasatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki e dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendes tagjának adja át.
19. A napirendre kitűzött előadás rend-
- szerint fél óránál tovább nem tarthat. Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.
- Kivánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.
20. Minden előadó köteles előadásának tömört rövidséggel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén, vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék.



A Kir. M. Természettudományi Társulat kiadásában  
megjelent:

# **A MINŐSÉGI CHEMIAI ANALIZIS MÓDSZEREI**

Irta:

**DR. SCHEITZ PÁL †**

műegyetemi adjunktus.

Átdolgozta és a II. kiadást sajtó alá rendezte

**DR. PLANK JENŐ**

műegyetemi magántanár.

**Kedvezményes ára a Társulat tagjai részére 6 pengő,  
bolti ára 10 pengő.**

A Kir. M. Természettudományi Társulat kiadásában  
megjelent:

**DR. VUK MIHÁLY**

## **AZ ÉLELMISZEREK CHEMIAI TECHNOLÓGIÁJA**

**Kedvezményes ára a Társulat tagjai részére 8 pengő,  
bolti ára 12 pengő.**



*Neubauer*  
*Bibl. Kéant.*

# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN  
THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

ILOSVAY LAJOS  
BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV  
SZARVASY IMRE

BUGARSZKY ISTVÁN  
VARGA JÓZSEF  
'SIGMOND ELEK

KARLOVSZKY GEYZA  
ZEMPLÉN GÉZA

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1927. SZEPTEMBER

XXXIII. ÉVFOLYAM. 9. FÜZET

BUDAPEST

KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1927.



## TARTALOM.

	Oldal
<i>Lányi Kálmán:</i> A jód és a jódot barna színnel oldó anyagokegyensúlya.(Vége.)	129
— Gleichgewichte des Jods und des Jods braunlösenden	
Lösungsmittel ... ..	132
<i>Erdélyi János:</i> Ismeretlen hidroszilikát-gél a székesfehérvári Rácbányából	133
<i>Kertész I. Zoltán:</i> Egyszerű, gyors ammoniameghatározás ... ..	135
<i>Buzágh Aladár:</i> A gélek peptizálásáról ... ..	137

### Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépeltessék le, lehetőleg a félív egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefelenyomatokat haladéktalanul javítsák ki, de átszővegezés nélkül.

Minden kézirathoz mellékelendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegen nyelvű kivonat.

A szerzők díjtalanul 25 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal, vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefelenyomatok: dr. P l a n k J e n ő műegyetemi m. tanár címére (Budapest, I., Budafoki-út 8. sz., II. em.) küldendő.



# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

XXXIII. KÖTET.

1927. SZEPTEMBER

9. FÜZET.

## A jód és a jódot barna színnel oldó anyagok egyensúlya.

Irta: *Lányi Kálmán.*

(Közlemény a m. kir. Állatorvosi Főiskola kémiai intézetéből.)

(Vége.)

III. További kísérleteimnél etilalkohol-víz elegyeket tettem hasonló kísérlet tárgyává. Ezen elegyek vizsgálatánál kiderült, hogy a jód az etilalkoholt kis mértékben oxidálja:  $HJ$  keletkezik, mely a  $HJ + J_2 \rightleftharpoons HJ_3$  egyenlet szerint jódot köt meg; ennek következtében tehát a jódoldhatóságnövekedést etilalkohol esetében nem csupán az etilalkohol, hanem a képződött  $HJ$  is okozza. Hogy ezt a zavaró hatást számszerűleg is tekintetbe vehessem, először jódval telített, de szilárd jódot, mint fenéktestet nem tartalmazó, különböző alkoholtartalmú elegyek jódkoncentrációcsökkenését (mint az idő függvényét) határoztam meg  $25^\circ C$ -on s az eredményeket görbékben tüntettem fel. Ismeretes lévén az oldhatósági egyensúly beálltának ideje, e görbékből a megfelelő jódkoncentrációcsökkenés (jódhidrogénképződés) le volt olvasható; ismerve másrésről a  $HJ_3$ -képződés egyensúlyi állandóját

$$K_{25} = \frac{[HJ][J_2]}{[HJ_3]} = 0.00138 *$$

kiszámíthattam a hidrogénjodid által okozott oldhatóságnövekedést, melyet azután az összes oldhatóságnövekedésből levontam. Az eredmények a 10. táblázatban vannak összefoglalva.

10. TÁBLÁZAT.

C	Az egyensúly beálltának ideje percekben	Az alkohol + HJ által okozott $J_2$ oldhatóságnövekedés mol/lit.	Az alkohol által okozott $J_2$ oldhatóságnövekedés mol/lit.	$K_{n=1}$ γ	$K_{n=2}$ γ
0.0000	B = 0.001308			—	—
0.6262	120	0.000126	0.000094	8.68	5.43
0.8326	170	0.000180	0.000134	8.14	6.78
1.0599	314	0.000245	0.000163	8.49	8.99
1.2790	335	0.000299	0.000212	7.87	10.01
1.4600	245	0.000342	0.000269	7.10	13.05
1.7500	250	0.000407	0.000335	6.83	12.00
2.0794	230	0.000520	0.000445	6.11	12.70

Ide nem vettem fel azokat az eredményeket, melyeket 0.6 mólnál kisebb alkoholkoncentrációnál kaptam, mert ezeknél a korrekció igen nagy s az eredmények kevésbé megbízhatók. Megállapítható e táblázat 6. oszlopából,

\* Dawson: Journ. Chem. Soc., London, 79, 238 (1901).



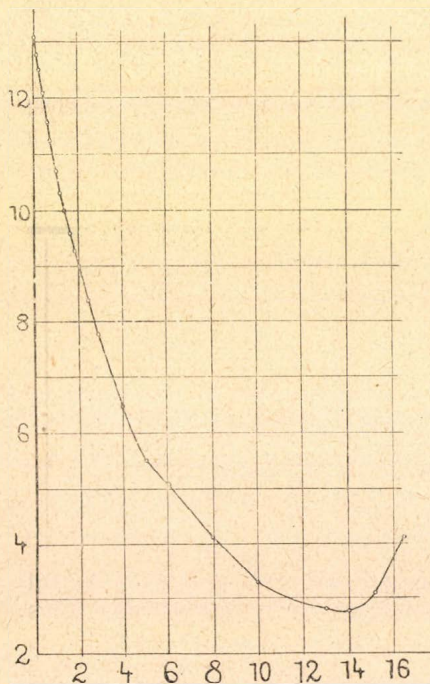
hogy a  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{J}_2 \rightleftharpoons (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2\text{J}_2$  reakció vizes közegben sem tételezhető fel. Az 5. oszlopból azonban látható, hogy a  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{J}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{J}_2$  reakció feltevése tényleg helyes, jóllehet az egyensúlyi állandó eltérései jóval nagyobbak, mint a  $\text{CCl}_4$ -es elegyeknél.

IV. Utolsó kísérleteimben vizes kénsavoldatokban vizsgáltam meg a jód oldhatóságát. (A kénsavra vonatkozólag csak Kraus-tól találunk adatokat az irodalomban,<sup>1</sup> kinek tapasztalatai szerint a jód koncentrált kénsavban ibolyaszínnel, higabb kénsavban sárga, ill. barna színnel oldódik.)

Kísérleteimet a fent említett módszerrel végeztem; eredményeimet a 11. táblázatban foglaltam össze, illetve a mellékelt ábrában tüntettem fel, az abszcissán a kénsav koncentrációját, az ordinátán a jód oldékonyságát ábrázolva.

11. TÁBLÁZAT.

A $\text{H}_2\text{SO}_4$ cc-ja mol/lit.	A $\text{J}_2$ cc-ja mol/lit.	A $\text{H}_2\text{SO}_4$ cc-ja mol/lit.	A $\text{J}_2$ cc-ja mol/lit.	A $\text{H}_2\text{SO}_4$ cc-ja mol/lit.	A $\text{J}_2$ cc-ja mol/lit.
0·000	0·001308	1·200	0·001032	4·986	0·000553
0·100	0·001281	1·400	0·000997	5·957	0·000506
0·200	0·001255	1·600	0·000962	7·882	0·000414
0·300	0·001231	1·800	0·000930	9·881	0·000332
0·376	0·001211	2·000	0·000899	13·056	0·000283
0·600	0·001157	2·400	0·000839	14·033	0·000279
0·753	0·001122	2·831	0·000779	15·100	0·000310
1·000	0·001069	3·933	0·000650	16·458	0·000414



Látható, hogy a kénsav koncentrációjának növelésével a jód oldékonysága — eleinte nagyobb mértékben, később kevésbé — csökken, majd nagy kénsavkoncentrációnál hirtelen emelkedni kezd. Ezen érdekes jelenség könnyen megmagyarázható, ha az egész rendszert gondolatban egy két-fázisú rendszernek tekintjük, melyben az egyik fázis a kénsavhidrátok, a másik pedig a víz és feltesszük, hogy a jód csak vízben oldódik.

A következőkben érdekesnek mutatkozott oldhatósági adataimból a kénsav által megkötött víz mennyiségét kiszámítani. E célból először a fenti feltevés (hogy tudniillik a jód csak a szabad, tehát a kénsav által nem kötött vízben oldódik) alapján a szabad víz mennyiségét határoztam meg; azután a kénsav térfogatát kiszámítva és a szabad vízzel megkisebbitett össz-

<sup>1</sup> N. Rep. Pharm., 21 385 (1872).



térfogatból levonva, megkaptam a kénsav által kötött víz mennyiségét. Számításaim eredményét a 12. táblázatban közlöm.

12. TÁBLÁZAT.

A H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> cc-ja mol/lit.	A J <sub>2</sub> cc-ja mol/lit.	A szabad H <sub>2</sub> O mennyisége cm <sup>3</sup> /lit.	A megkötött H <sub>2</sub> O cc-ja g/lit.	1 mol H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> által megkötött H <sub>2</sub> O mole- kulák száma
0·000	0·001308	1000	0·000	—
0·100	0·001281	979·4	15·19	8·44
0·200	0·001255	959·5	29·67	8·24
0·300	0·001231	940·7	43·07	7·98
0·376	0·001211	926·0	53·64	7·93
0·600	0·001157	884·7	82·86	7·67
0·753	0·001122	858·0	101·28	7·47
1·000	0·001069	817·5	128·40	7·14
1·200	0·001032	788·6	146·70	6·79
1·400	0·000997	761·9	162·40	6·45
1·600	0·000962	735·5	178·10	6·18
1·800	0·000930	710·8	191·70	5·92
2·000	0·000899	686·9	205·10	5·70
2·400	0·000839	641·7	229·10	5·30
2·831	0·000779	595·8	251·50	4·94

Ha az egy mól. kénsav által kötött vízmolekulák számát végtelen hígításra extrapoláljuk, eredményül 8·7 adódik. Ilyen hígításnál, a kénsav disszociációja teljes lévén, csak a H<sup>+</sup> és SO<sub>4</sub><sup>-</sup>-ionok kötik meg a vizet. Ha a továbbiakban abból indulunk ki, hogy a H<sup>+</sup>-ion egy molekula vizet köt meg,<sup>1</sup> akkor végeredményképpen az mondható, hogy az SO<sub>4</sub><sup>-</sup>-ion végtelen hígításnál a vízzel a következő egyenlet szerint reagál:



### Összefoglalás.

1. Oldhatóságnövekedés módszerével megállapítottam, hogy széntetrazokloridos közegben a jód 1-1 molekula metil-, etil-, propilalkohollal, éterrel, illetve ecetsavval reagál (szolvatál). Ugyanilyen eredményt kaptam az etilalkohollal és az éterrel vizes közegben is.

2. Megállapítottam a reakciók egyensúlyi állandóit. Erre vonatkozó eredményeim nem mutatnak lényegbe vágó eltérést a Hildebrand és Glascock, Radványiné, illetve Urbanek és általam optikai úton a fenti egyensúlyi állandókra megállapított értékektől.

3. Az oldhatóságnövekedés módszerével közvetlenül kapott egyensúlyi állandókat az alkoholok és ecetsav esetében ama feltevés alapján korrigál-

<sup>1</sup> Buchböck: Zeitschrift f. phys. Chem. 55. 583. 1906.

\* Riesenfeld és Reinhold (Zeitschrift f. phys. Chem. 66. 685. 1909.) kísérletei szerint 1 mól. SO<sub>4</sub><sup>-</sup>-ion 36 molekula H<sub>2</sub>O-t köt meg.



tam, hogy ezek az anyagok széntetrakloridos közegben részben kettős molekulákba asszociálódnak. A közvetlenül kapott egyensúlyi állandóknál mutatkozó eltéréseket sikerült így kiküszöbölni és ugyanekkor az asszociáció nagyságára vonatkozólag számszerű tájékozódást nyerni.

4. Széntetrakloridos közegben a két hőfokon meghatározott korrigált egyensúlyi állandók segítségével megállapítottam a megfelelő reakcióhőket is; mivel azonban az egyensúlyi állandóknak a hőfokkal való változása kicsi, a kapott eredmények korlátozott pontosságúak.

5. Híg vizes kénsavoldatokban a jód kevésbé oldódik mint tiszta vízben. A mutatkozó oldhatóságcsökkenésből kiszámítottam az  $\text{SO}_4^-$ -ión hidratációjának nagyságát.

\* \* \*

E helyen is kedves kötelességemnek tartom, hogy Dr. Gróh Gyula tanár úrnak, ki munkámat mindvégig a legnagyobb érdeklődéssel és legnagyobb figyelemmel kísérte s, ha kellett, tanácsaival bármikor ellátott, a leghálásabb köszönetemet fejezzem ki.

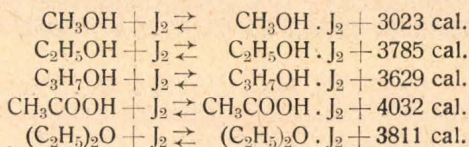
#### Gleichgewichte des Jods und der Jod braunlösenden Lösungsmittel.

Bekanntlich sind die meisten Verfasser der Ansicht, dass Jod im braunlösenden Lösungsmittel gelöst in Form von additionellen Verbindungen ist. Wenn man im violettlosenden Lösungsmittel und in einem Gemisch von violett- und braunlösenden Lösungsmittel die Löslichkeit des Jods bestimmt, macht man die Erfahrung, dass die Gegenwart des braunlösenden Lösungsmittels die Löslichkeit des Jods erhöht. Wenn man annimmt, dass in verdünnten Lösungen die Löslichkeitserhöhung nur durch die Bildung von additionellen Verbindungen verursacht wird, so kann man durch Löslichkeitsmessungen deren Konzentrationen bestimmen.

Durch die Untersuchungen von Hildebrand und Glascock, Frau Radványi und Urbanek veranlasst, sind im Falle von Aethyläther, Methylalkohol, Aethylalkohol, n-Propylalkohol und Essigsäure durch die Löslichkeitserhöhungsmethode einerseits die Ergebnisse der oberen Verfasser — dass im  $\text{CCl}_4$  ein Molekel Jod nur mit einem Molekel der aktiven Substanz reagiert — zu bestätigen, ferner die Gleichgewichtskonstanten im  $\text{CCl}_4$  zu bestimmen gelungen. Bei assoziierenden Lösungsmitteln steigen die Werte der Konstanten mit der Konzentration der aktiven Substanzen (Methylalkohol, Aethylalkohol, Propylalkohol und Essigsäure), man konnte aber die Assoziation berücksichtigend diese Unkonstanz der Konstanten beseitigen. Die Versuche wurden bei  $0^\circ\text{C}$  und bei  $11.1-11.8^\circ\text{C}$  ausgeführt. Die Versuchsergebnisse sind folgende:

Bei $0^\circ\text{C}$ :		Bei $11.1-11.8^\circ\text{C}$ :	
Methylalkohol	$K = 1.10$	Methylalkohol	$K_{11,8^\circ\text{C}} = 1.39$
Aethylalkohol	$K = 0.80$	Aethylalkohol	$K_{11,7^\circ\text{C}} = 1.06$
Propylalkohol	$K = 0.89$	Propylalkohol	$K_{11,7^\circ\text{C}} = 1.17$
Essigsäure	$K = 6.24$	Essigsäure	$K_{11,2^\circ\text{C}} = 8.54$
Aethyläther	$K = 0.91$	Aethyläther	$K_{11,4^\circ\text{C}} = 1.21$

Dadurch, dass die Gleichgewichtskonstanten bei 2 verschiedenen Temperaturen bestimmt wurden, konnte man die Reaktionswärme der folgenden Reaktionen berechnen:





Ausserdem hat man bei 25° C in den wässerigen Lösungen von Aethylalkohol und Aethyläther die durch sie verursachten Löslichkeitserhöhungen zu bestimmen versucht. Diese sind aber hier sehr klein, so, dass die Pünktlichkeit der Bestimmungen sehr abnahm. Ausserdem sind die unten angegebenen Konstanten nur relativ, denn das Jod löst sich in reinem Wasser mit brauner Farbe, also muss man annehmen, dass Jod im Wasser nur zum Teile im molekularen Zustand ( $J_2$ ) vorhanden ist. Die gefundenen Konstanten sind folgende:

Aethyläther	--- --	K = 1.46
Aethylalkohol	--- --	K = 8.44

In den letzten Versuchen — die Jodlöslichkeit in Schwefelsäure-Wassergemischen untersuchend — hat man festgestellt, dass die Schwefelsäure die Löslichkeit des Jods vermindert. Durch die Löslichkeitsverminderung des Jods hat man die Hydratation des  $SO_4$ -Ions berechnet und es ergab sich, dass bei unendlicher Verdünnung 1 Mol  $SO_4$ -Ion mit 6.7 Mol Wasser hydratisiert ist. *Koloman Lányi.*

## Ismeretlen hidroszilikát-gél a székesfehérvári Rácbanból.<sup>1</sup>

*Erdélyi János-tól.*

A székesfehérvári Ráchehy kőbányájának délkeleti oldalán pár m<sup>2</sup>-nyi területen zöldszerű bekéregzést találtam, mely első rátekintésre serpentinnek látszott, azonban a bánya közepe gránit lévén s feltűnő lágyága miatt is e feltevés lehetetlen volt. Ezen mállási termék zsíros fényű és tapintású, fűzöld színű amorf anyag, mely legtalálókban zöldszerű viaszhoz hasonlítható. Törése kagylós, friss törési felületén bársonyos fénye van. Keménysége: 1. Sűrűsége: 2.36. Nedvesség hatására mállik, vízbe téve teljesen szétporlik. Hevítve nem olvad meg, hanem megbarnul, majd megfeketedik, miközben keménysége tetemesen megnövekszik. Különböző hőmérsékleteken mért súlyvesztése: 100 C°-on kb. 0.7%, 130 C°-on kb. 8%, vörösszársra hevítve 21.33%.

Chemiai összetételének meghatározásánál nagyon megkönnyítette munkámat az a körülmény, hogy tömény sósavban tökéletesen feloldódik, miközben poralakban kavasav válik szabaddá: tehát az ásvány valószínűleg orthoszilikát. A meghatározást nagyjából ismert módszerek szerint végeztem, melyeknek vázlata mellett részletesen fogom ismertetni az analízis menetét ott, ahol az általános szokástól eltérve a feladatot egyénileg oldottam meg.

A víztartalom meghatározása céljából kálicsöben hevítettem s az elszálló vízgőzt chlorcalciumos csöben fogtam fel. A kavasavat — az ásvány porát tömény sósavban oldva — ismert módon határozottam meg. A kavasav fluoridos elfüstölését a szokástól eltérően a következő, feltárássra is használható eljárás szerint végeztem:

A szilikát finom porrá tört részletét 6—8-szoros mennyiségű ammoniumfluoriddal platinacsészében összekevertem és apró láng fölé helyezve enyhén melegítettem, míg a só füstölés közben megolvadt. A lángot kissé erősítve erős gázfejlődés indult meg s az olvadék habzani kezdett. Vigyázni

<sup>1</sup> Dolgozat a budapesti Kir. Magy. Pázmány Péter Tudományegyetem I. sz. chemiai intézetéből.



kell, hogy az esetleges erős habzás folytán az olvadék ki ne freccsenjen. A lángot kellőleg szabályozva addig hagytam kicsiny láng fölött a csészét, míg az olvadék fehér sönemű tömeggé száradt össze és csak gyengén füstölt. Ekkor a lángot annyira erősítettem, hogy a platinacsésze gyengén vörös izzóvá váljék, mire a megmaradt fehér tömeg pár másodperc alatt elillan. Erősen izzítani nem szabad, mivel különben a képződő aluminium-fluorid felszállad. Ha a fehér maradék nehezen illan, annak a jele, hogy kevés volt az ammoniumfluorid; ez esetben újból befödjük a maradékot ammoniumfluoriddal s az eljárást megismételjük. A gőzölgés megszűnte után egyébként is még egyszer meg kell ismételni kevés ammoniumfluoriddal az elfüstölést, mivel tapasztalásom szerint minimális kovasav mindig marad hátra az első feltárás után. Az olvadék beszárításakor hátramaradó fehér sötömeg valószínűleg  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  s ez erősebb melegítésre elillan.

Ez eljárásnak előnye, hogy gyors, amennyiben 10—15 perc alatt kész; pontos, mivel kellő óvatosság mellett nem fröccsög s így nincs anyag-vesztés; kényelmes, mivel szükségtelenné teszi a nehéz kezelésű fluor-hidrogén és tömény kénsav használatát. Alkalmazható feltárássra is az aluminiumcsoport fémének a meghatározásánál. Ilyenkor a kovasav elfüstölése után a maradékot káliumbiszulfáttal kell feltárni.

A vasat és aluminiumot ammoniával választottam le, majd a kiizált oxidokat káliumbiszulfáttal feltárva, a vasat jodometriásan mértem. Meg kell jegyezni, hogy a vas a káliumbiszulfátos feltárás folyamán részben redukálódik s így előbb alkalmas módon oxidálni kell. Legcélszerűbb, Winkler L. szerint, ammoniával leválasztani s levegővel jól összerázva újra oldani.

A vas részben ferro-, részben ferri-vas alakjában van jelen. A ferro-vas mennyiségét pontosan megjelölni nem lehetett, mivel különböző darabokból véve próbát, különböző eredményeket kaptam, amit már a darabok színe is sejtetett, amennyiben némelyik sötét fűzőldszínű, másik sárgás, sőt egészen vörösbarna volt. A ferro-vas meghatározását úgy végeztem, hogy az ásvány porát széndioxid-áramban tömény sósavval oldtam s a ferri-vasat jodometriásan mértem.

Az ásvány porított részletében egymásutáni három napon a következő ferrivasmennyiségeket kaptam:

1. nap	{ 25·26 % $\text{Fe}_2\text{O}_3$
	{ 25·88 " "
2. " "	{ 26·37 " "
	{ 26·94 " "
3. " "	{ 29·12 " "
	{ 29·87 " "

E mérések azt mutatják, hogy poralakban az ásvány vastartalma három nap alatt teljesen oxidálódott.

A földfémeket karbonátok alakjában választottam le, majd nitráttá alakítva Szébellédy L. eljárása<sup>1</sup> szerint mértem.

Az alkálifémeket chloridok alakjában különítettem el s a káliumot Winkler L. ismert módszerével<sup>2</sup> határoztam meg.

<sup>1</sup> L. Szébellédy: Zeitschr. f. analyt. Chem., 70. köt., 39—55. lap (1927).

<sup>2</sup> L. W. Winkler, Lunge-Berl. Chem.-Techn. Unters.-Methoden: 7. kiad., I. köt., 539. lap.



Az analízis eredménye:

H <sub>2</sub> O	---	22·27 %
SiO <sub>2</sub>	---	39 54 „
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (összes vas)	---	30·32 „
FeO	---	változó
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	---	6·04 %
CaO	---	0·04 „
SrO	---	0·09 „
BaO	---	nyomok
MgO	---	nyomok
K <sub>2</sub> O	---	0·32 %
Na <sub>2</sub> O (nyom MgO-dal együtt)	---	0·24 „
Összesen :		98·86 %

A közölt adatok alapján az ásvány a *chloropál* csoportjába sorozható s legközelebb áll annak *pinguít* néven ismert változatához. Jelenleg már valószínűleg nem található, mert a bányát újabban ismét művelik.

\* \* \*

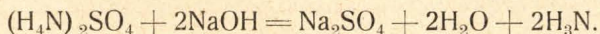
Befejezésül hálás köszönetet mondok dr. Winkler Lajos egyetemi ny. r. tanár úrnak, hogy számomra lehetővé tette az ásvány kémiai összetételének meghatározását.

## Egyszerű, gyors ammoniameghatározás.<sup>1</sup>

Kertész I. Zoltán-tól.

(Előzetes közlemény.)

Az ammoniát többnyire úgy határozzuk meg, hogy lúgos közegből savba desztilláljuk és a sav feleslegét visszamérjük. A reakcióegyenlet a következő:



Az új meghatározás szintén ezen az egyenleten alapszik, csak hogy nem az oldatból eltávozó ammoniát, hanem az ammonia felszabadítására elhasznált lúgot mérem. Ha ugyanis valamely ammoniás oldathoz annyi NaCl-t adunk, hogy az oldat telített legyen, az ammonia rövid pár percnél forralás után teljesen eltávozik az oldatból. Miután a módszer teljes kidolgozásához szükséges idővel most nem rendelkezem, alábbiakban közlöm a módszer alkalmazását, amely létjogosultságát igazolja.

*Műtrágyáknál* a meghatározás menete a következő:

50 g műtrágyát mérőlombikban 500 cm<sup>3</sup>-re oldunk (10%-os oldat), ebből a törzsoldatból 5 cm<sup>3</sup>-t 100 cm<sup>3</sup>-es lombikba pipetázunk, ehhez 5 g tiszta NaCl-ot adunk. Ha a törzsoldat egy kivett kis mintája savanyúnak

<sup>1</sup> Az egyetemi Közgazdaságtudományi Kar Agrochemiai Intézetéből. Igazgató: Dr. Doby Géza egyet. ny. r. tanár.



bizonyul, akkor methyloange indikátort használva addig csöpögtetünk az oldathoz NaOH-ot, amíg az oldat *pontosan* közömbös. Általában azonban az ammoniás műtrágyaoldatok gyakorlatilag semlegesek. Ezután pipettával  $10\text{ cm}^3$  n. NaOH-t adunk az oldathoz és a ferdére állított lombikot 3 percig *erősen* forraljuk. Hogy a forralást egyenletessé tegyük, kis üvegcsődarabkát dobunk a lombikba. Három percnyi erős forralás után a víz legnagyobb része elpárolgott és az oldatból a só kiválik. Célszerű a lombikot közben néha kissé meglóbálni, hogy az edény falára esetleg felfreccsent oldatot leöblítsük. Ezután a lombikot lehűtjük, az edény falára felfröccsent anyagot  $40\text{ cm}^3$  deszt. vízzel a lombikba mossuk és methyloange indikátorral  $\frac{n}{2} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ -val a lúg feleslegét visszatitráljuk. Az elfogyott n. NaOH  $1\text{ cm}^3$ -e egyenlő  $1.401\text{ g}$ , illetőleg  $7.005\%$  nitrogénnel.

A visszatitrálásnál  $0.05\text{ cm}^3$ -re beosztott (ú. n. huszados) bürettát használtam. Ezeknél a kíséreteknél csak  $5\text{ cm}^3$  n. NaOH-ot adtam a sóoldathoz. Miután azonban bebizonyosodott, hogy az eljárás  $10$  (sőt  $20$ )  $\text{cm}^3$  n. NaOH-dal is sikerül,  $10\text{ cm}^3$ -t ajánlok, mert így az elforrás még gyors és a pontosság a kétszerese.

Ellenőrzésképpen az ammoniát a szokásos desztillálás módszerrel is meghatároztam. A feltüntetett érték hat párhuzamos kísérlet középértéke.

a) Leuna-salétrom: fogyott  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :  $1.40\text{ cm}^3 = 19.62\%$  N

b) Ammonsulfát: fogyott  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :  $1.47\text{ cm}^3 = 20.68\%$  N

A vizsgált anyag		Számított ‰ N	Desztillálva ‰ N	Az új módszerrel ‰ N
$\text{H}_4\text{NCl}$	2‰-os oldat	26.14	—	26.06
"	0.2‰-os "	26.14	—	26.04
$(\text{H}_4\text{N})_2\text{SO}_4$	2‰-os "	21.21	—	21.02
Leuna sal.	4‰-os "	—	19.62	19.73
"	2‰-os "	—	19.62	19.61
Amm. sulf.	4‰-os "	—	20.68	20.86
"	2‰-os "	—	20.68	20.62

Ezekkel a meghatározásokkal csak azt óhajtottam bebizonyítani, hogy az eljárás műtrágyák vizsgálatánál sokkal egyszerűbb és gyorsabb a szokásos desztillálás módszernél.

A Kjeldahl-módszerrel elroncsolt N-tartalmú anyagok mennyiségét is megkísérlem az új módszerrel meghatározni.

A pontosság fokozható azáltal, hogy több lúgot vagy hígabb kénsavat alkalmazhatunk.



## A gélek peptizálásáról.<sup>1</sup>

*Buzágh Aladár-tól.*

### I.

Peptizálás alatt értjük azt a folyamatot, amikor valamely koagulum aggregatumaik alkalmas elektrolytoldatban szétesnek szekundér, majd primér szemcsékre, melyek mint elektromos töltéssel ellátott ultramikronok szétoszolnak a környező folyadékban s abban diszperzfázist képeznek. Gyakori eset, hogy egyes szerző nem tesz különbséget peptizálás és kolloidális oldás között. Kétségtelen, hogy mindkét folyamatnál a solképződést megfelelő elektrolyt idézi elő s mindkét folyamat eredménye az, hogy elektromos töltéssel ellátott, ionizált szemcsék jönnek létre, melyek elektromos töltésüket megfelelő elektrolyt ionjainak adszorbeálása vagy a szemcsék felületi molekuláinak disszociációja következtében nyerik. Szigorúan vett peptizálásról azonban csak akkor beszélhetünk, ha a kolloidálisan oldatba menő anyag nem összefüggő homogén test vagy annak törmelékei, hanem az egy koagulum, melyben a szemcsék mint individuális egyedek már ab ovo megvannak, melyek egymástól csupán elektromos töltés híján nem képesek elkülönödni. Például ha kén- vagy AgJ-solt koaguláltatunk, a szemcsék koagulálás után is megtartják individualitásukat, nem olvadnak egybe, csupán a kohezióerő tömöríti őket össze koagulummá. Ha az így kapott csapadékot kellőképpen kimossuk, akkor a csapadék alkalmas elektrolyttal újból solállapotba vihető; így a kén koagulumja kénhidrogénnel, az AgJ pedig KJ-dal vagy AgNO<sub>3</sub>-tal peptizálható.

Ezzel szemben kolloidális oldás alatt értjük az olyan folyamatot, amikor valamely tömör, esetleg kristályos anyag megfelelő oldószerben vagy elektrolytoldatban kolloidálisan feloldódik. Tipikus példa erre a magasabb zsírsavaknak vagy fehérjéknek alkali-hydroxydokban, valamint a nagymértékben lyophil-kolloidanyagoknak spontán, vagyis elektrolyt nélkül való oldódása, amilyenek pl. a szappanok, gelatina s a magasabb molekulású komplex vegyületek. A végállapot e folyamatnál is ugyanaz, mint a peptizálásnál: pozitív vagy negatív töltésű ultramikronok képződnek, melyek töltését az adszorbeált ionok kölcsönzik.

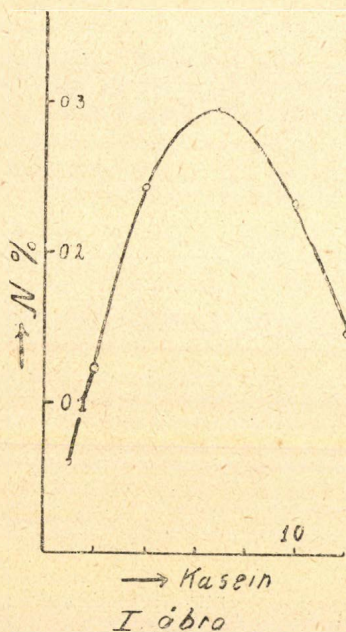
Tény az, hogy sok esetben nehéz eldönteni, hogy tulajdonképpen mely folyamattal van dolgunk, mert vannak átmeneti esetek is, ezek pedig főleg azok, melyeknél a kolloidális oldást chemoszorpció, azaz a felületi molekulák ionizálása idézi elő. Például a vashydroxyd peptizálható vas-chloriddal és sósavval. Az előbbi esetben tiszta elektroadszorpció következtében nyerik a szemcsék elektromos töltésüket, utóbbi esetben pedig a sósav a szemcsék felületi molekuláival lép reakcióba, FeCl<sub>3</sub>-molekulák képződnek, melyek csak részben deszorbeálódnak, nagy részük adszorbeálódva marad és disszociál, s az adszorbeálva maradt Fe-ionok kölcsönöznek pozitív töltést a szemcséknek.

A kolloidok általában kétfázisú rendszerek s a kolloidrendszerekben

<sup>1</sup> A szerző előadta a leipzig-i egyetem physiko-chemiai intézetében 1927 július 21-én.



végbemenő változásokat tulajdonképpen mindenkor diszperzitasfokban beálló változásokra vezethetjük vissza. A diszperzitasfokban beálló változások pedig szoros kapcsolatban vannak a diszperziós közeg konstitúciójának megváltozásával, ami viszont adszorpciós jelenségekkel függ össze. Épp azért, mert a kolloidrendszerekben az adszorpciós folyamatok oly nagy jelentőséggel bírnak, könnyen belátható: 1. hogy oly rendszerben, melyben valamely anyag egyidejűleg gél- és solállapotban fordul elő, a szilárd és folyékony fázis közötti összefüggésre vonatkozólag nem lehet érvényes az egyszerű, makroheterogén rendszerekre vonatkozó szabály; 2. hogy a diszperzfázis (a peptizált részecskék) chemiailag ugyanaz az anyag lehet, mint a gél,



fáziselmélet szempontjából azonban a kettő között különbség van, noha egyúttal bizonyos reláció is. A különbség nem csupán az aktiv felület nagyságával kapcsolatos adszorpciójelenségekben, hanem chemiai s főleg hydrolytikus folyamatokban is gyökeredzik. Továbbá más jellegűek a szolvatációs, a duzzadási és diffúziós folyamatok is gél-, mint solállapotban lévő anyagoknál.

E meggondolások kísérleti támpontot már egyik előző dolgozatomban<sup>1</sup> ismertetett vizsgálataimmal nyertek. E vizsgálatokból

1. táblázat.

100 cm <sup>3</sup> NaOH-oldatra eső kasein mennyisége g-ban	Az oldatok N-tartalma % -ban
1	0.066
2	0.125
4	0.245
7	0.296
10	0.233
12	0.148

kitűnik, hogy a magasabb zsírsavak alkalisóinak vizes géljeiben, pl. nátriumstearat- és vízből álló rendszerben az intennicelláris folyadék összetétele a rendszerben lévő nátriumstearat relatív mennyiségétől függ. Ezzel áll kapcsolatban az a tény is, hogy a szappangélek vezetőképessége, hydrogenion koncentrációja a rendszer szappantartalmától van befolyásolva.

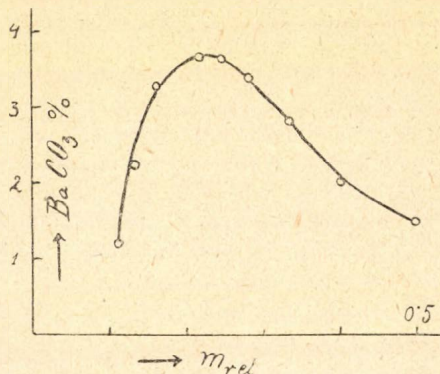
Hasonló jelenség tapasztalható kaseinnek alkalyhydroxydokban való oldása alkalmával. Ha különböző mennyiségű kaseint viszünk be egyenlő mennyiségű és koncentrációjú nátriumhydroxyddatba, s ha az oldatokat egyenlően kicentrifugáljuk vagy megsűrjük, az oldatban lévő kasein mennyiségét különbözőnek fogjuk találni, amint az például az 1. táblázatban összefoglalt kísérleti adatokból kitűnik. Az oldási isotherma-maximummal bíró görbe (I. ábra), vagyis egy bizonyos szilárd fázismennyiség mellett maximális oldékonyság tapasztalható.

<sup>1</sup> Buzágh A., Magy. Chem. Folyóirat 1925. évf., 7. ; Chemische Rundschau 2, 52, 72 (1925).



Ugyancsak hasonló jelenséget tapasztaltam az alkaliföldfémkarbonátok vizes kolloidoldatainak előállításánál is. Az alkaliföldfémkarbonátok kolloidoldatait metylszénsavas vegyületekből állíthatjuk elő.<sup>1</sup> E vegyületek vízzel egyszerű karbonátra, széndioxydra és metylalkoholra bomlanak szét. Ha az elbontást kevés vízzel idézzük elő, a karbonát gélalakban jön létre, mely vízben sol-lá peptizálható. A képződött sol koncentrációja és mindenfajta tulajdonsága a peptizáláshoz használt víz relatív mennyiségétől függ, a peptizálás izothermája ez esetben is maximummal bíró görbe. A 2. táblázatban feltüntetett adatok  $\text{BaCO}_3$ -tal végzett kísérletre vonatkoznak: 2—2 g  $\text{BaCO}_3$ -gel-t különböző mennyiségű vízzel peptizáltam, a képződött oldatokat pedig egyidőben, tehát egyenlő mértékben centrifugáltam; amint látható, ezeknek az oldatoknak  $\text{BaCO}_3$ -tartalma különböző. (II. ábra.)

Az eddig felsorolt vizsgálatok eredményei összhangban vannak S. P. L. Sørensen-nek<sup>2</sup> megállapításával. Sørensen globulinoknak alkálisóoldatokban való oldékonyságának tanulmányozása alkalmával azt találta, hogy az oldódott globulin mennyisége nincs egyszerű arányban a rendszerbe vitt globulin mennyiségével, vagyis, hogy a képződött oldatok koncentrációja a szilárd fázis relatív mennyiségétől függ. Sørensen e jelenséget azzal magyarázza, hogy a globulin nem egységes vegyület s hogy a globulin neutrális sókkal komplex vegyületeket képez. Hogy a globulinoknál e folyamatoknak is szerepük van, az valószínű, de lényegében e jelenséget más tényezők idézik elő.



II ábra

2. táblázat.

2 g $\text{BaCO}_3$ -gel peptizálásához használt víz mennyisége $\text{cm}^3$ -ben	Az oldatok $\text{BaCO}_3$ -tartalma %-ban	$m_{\text{rel}} = \frac{\text{BaCO}_3}{\text{H}_2\text{O}}$
4	1.51	0.5
5	2.01	0.4
6	2.49	0.33
7	2.88	0.285
8	3.47	0.250
9	3.70	0.222
10	3.75	0.200
12	3.32	0.167
15	2.20	0.133
17	1.20	0.117

Wo. Ostwald és Schmidt  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -gélnek peptizálása alkalmával ugyancsak azt találta, hogy a képződött sol koncentrációja, azaz  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -

<sup>1</sup> Buzágh, Koll.-Zeitschr. 38, 222 (1926); 39, 218 (1926).

<sup>2</sup> S. P. L. Sørensen, Journ. of the Amer. Chem. Soc. 47, 457 (1926).



tartalma a rendszerbe vitt gél relatív mennyiségétől függ, azonban a kettő között nincs egyszerű proporcionalitás.

E kísérleti eredményeket egybevetve, önként adódik az a következtetés, hogy a tapasztalt jelenség nem csupán egyes esetekre jellemző, hanem hogy e tekintetben a kolloidális oldást illetőleg egy általános érvényű szabállyal van dolgunk.

Indokolt volt tehát más anyagok géljeinek peptizálását, illetőleg kolloidális oldását is megvizsgálni. Wolfgang Ostwald professzor ajánlatára további vizsgálataimat a kongóvörös- és kongórubicinfestékek szabad savaival végeztem. E festékek vízben könnyen oldódnak, oldatuk színe vörös; ásványi sav, például sósav hozzáadására elbomlanak, amikor a festék szabad sava szabadul fel, ez pedig kék színű, könnyen szűrhető csapadék alakjában válik ki. Ha az így kapott csapadékot szűrőn vagy centrifugálással vízzel mossuk, bizonyos mérvű kimosás után peptizálódik s kékszínű kolloidoldatot kapunk. Ha elegendő csapadékunk van, a kimosást tovább folytathatjuk s elérhetjük azt, hogy a szűrőn vagy a centrifuga edényében maradt csapadék tiszta vízben már nem peptizálódik. Ennek az az oka, hogy a csapadékot megfosztottuk attól a minimális elektrolytmennyiségtől, mely peptizálásához szükséges. Ha az ily csapadékot peptizálni akarjuk, akkor megfelelő elektrolyttal kell azt összehoznunk; e célra például híg sósavat használhatunk.

Vizsgálataimat következőképen végeztem: Oly csapadékot, mely tiszta vízben már nem peptizálódott, tehát legalább is practice elektrolytmentes volt, híg sósavban szuszpendáltam. A sósav koncentrációját úgy választottam, hogy abban a festék peptizálható volt. A szuszpenzióinak kolorimetrikusan meghatároztam festéktartalmát, és pedig oly módon, hogy a jól összerázott szuszpenziónak lemért részletét néhány csepp nátriumhydroxydoldattal elegyítettem; ez által újból létrejött a festék nátriumsója, vagyis a vörösszínű, igen magas, csaknem molekulárisan diszperz oldat. Ily módon tehát a mérés pontossága volt növelhető. Összehasonlító oldatok gyanánt ismert koncentrációjú kongóvörös-, illetőleg kongórubicinoldatokat használtam, melyeket gondosan megtisztított festékek lemért mennyiségeinek feloldása által állítottam elő.

### 3. táblázat.

Kongóvörös-gél (I.) peptizálása 1/500 n. HCl-val. A szuszpenzió 10·59 mg festéket tartalmazott 100 cm<sup>3</sup>-enkint.

v cm <sup>3</sup> szuszpenzió n/500 HCl-val 50 cm <sup>3</sup> -re lett hígítva	100 cm <sup>3</sup> oldatban lévő festékanyag mg-ban c
2	0·167
5	0·383
10	0·684
15	0·816
20	0·865

### 4. táblázat.

Kongórubicin-gél peptizálása 1/500 n. HCl-val. A szuszpenzió 138·2 mg festéket tartalmazott 100 cm<sup>3</sup>-enkint.

v cm <sup>3</sup> szuszpenzió n/500 HCl-val 50 cm <sup>3</sup> -re lett hígítva	100 cm <sup>3</sup> oldatban lévő festékanyag mg-ban c
2·5	6·14
5	11·97
7·5	18·11
10	23·94
12·5	31·9
15	38·9
17·5	46·3

A jól összerázott szuszpenzióból különböző mennyiségeket mértem le s ezeket ugyanazzal a sósavval, melyben a gél szuszpendálva volt, egyenlő



térfogatra hígítottam fel. 24 óra múlva a mintákat egyenlő mértékben kicentrifugáltam s meghatároztam festéktartalmukat. Néhány mérés adatai a 3. és 4. táblázatban vannak feltüntetve.

5. táblázat.

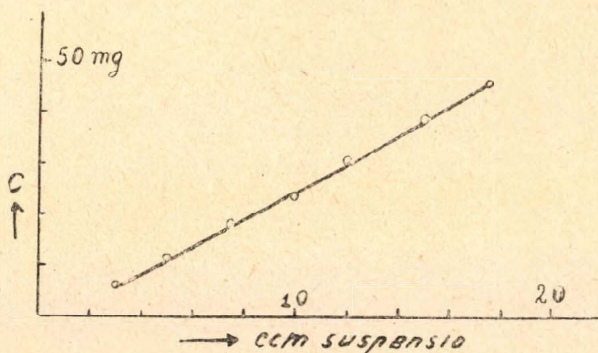
Kongóvíörös-gél (II.) peptizálása n/500 HCl-val. A szuszpenzió 100 cm<sup>3</sup>-kint 10·59 mg festékanyagot tartalmazott.

v cm <sup>3</sup> szuszpenzió n/500 HCl-val 50 cm <sup>3</sup> -re lett felhígítva	Az oldatok festéktartalma mg-ban 100 cm <sup>3</sup> -kint
2	0·262
5	0·644
10	0·992
15	1·136
20	1·228

E kísérletek eredményeiből kitűnik, hogy a képződött solokban lévő diszperzfázis mennyisége a rendszerbe vitt gél relatív mennyiségétől függ; a peptizálás izothermája azonban nem lineáris, vagyis az oldódott festék és a gél mennyisége között nem áll fenn egyszerű proporcionalitás. (III. és IV. ábra.)

E megállapítással kapcsolatosan kiemelendő, hogy e festékanyagok géljeinek peptizálása teljesen egyenlő viszonyok mellett különböző lehet aszerint, hogy mily származású a gél, vagyis minden készítésből származó gél individuális. A készítés módja és pedig: az eredeti festékoldatok, továbbá

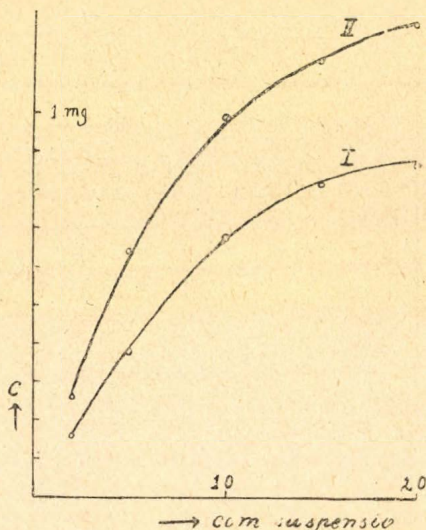
az elbontáshoz használt ásványi sav koncentrációja, ezek elegyítésének aránya és az elegyítés sebessége, a hőmérséklet mind oly tényezők, melyek a gél struktúráját s így kolloidális oldhatóságát is nagy mértékben befolyásolják. Például az 5. táblázatban feltüntetett adatok teljesen oly quantitativ viszonyok mellett végzett kísérletre vonatkoznak, mint a 4. táblázat



IV ábra

adatai, vagyis a szuszpenzió festéktartalma, a peptizáláshoz használt sósav koncentrációja teljesen egyenlő volt, csupán a két gél külön-külön lett előállítva. Amint látható, az oldhatósági viszonyok teljesen különbözők voltak. (III. ábra, II. görbe.)

Kiváncos volt megvizsgálni azt a kérdést, hogy egy és ugyanazon



III ábra



gélnek peptizálódása miképpen függ össze a peptizátor koncentrációjával. Egy ily kísérletsorozat eredményei a 6. táblázatban vannak összefoglalva.

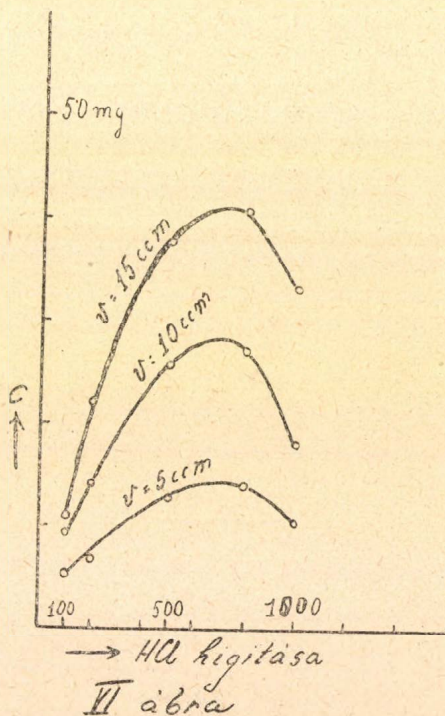
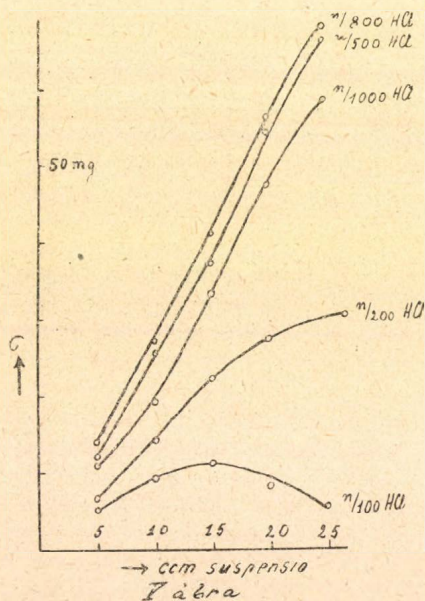
6. táblázat.

Kongóvrös-gél peptizálása különböző koncentrációjú sósavval.

A szuszpenzió festéktartalma: 0.1756<sup>o</sup>/<sub>o</sub>.

n cm <sup>3</sup> szuszpenzió 50 cm <sup>3</sup> -re lett hígítva	Oldódott festék mennyisége mg-ban 100 cm-kint				
	n/100 HCl	n/200 HCl	n/500 HCl	n/800 HCl	n/1000 HCl
5	5.2	6.8	12.8	14.0	10.17
10	9.8	14.1	25.8	27.2	18.20
15	11.0	22.7	37.7	41.0	33.4
20	8.3	27.8	54.0	56.3	47.9
25	5.5	30.1	66.6	68.4	58.2

E kísérleti adatokból kitűnik, hogy minél kisebb a peptizáló oldat peptizáló hatása, annál kifejezettebb az izotherma görbülete (V. ábra). Az  $1/100$  n. HCl-ra vonatkozó görbe maximumon halad át s valószínű, hogy a többi diagramm is maximummal bír, azonban ez csakis nagyobb gél-mennyiség mellett lett volna elérhető, amit kísérletileg nem lehetett reali-



zálni. E mérésekből kitűnik továbbá az is, hogy van egy olyan savkoncentráció, melynél a gél peptizálódása legnagyobb (VI. ábra). Ez az optimális koncentráció a gél strukturája szerint különböző s e tekintetben ismét a fentebb említett tényezőkre kell utalni.

E vizsgálatok egy újabb bizonyítékul szolgáltak arra nézve, hogy az előzők-



ben ismertetett jelenség nem csupán egyes kivételes esetekben tapasztalható, hanem hogy az karakterisztikus jellege a kolloidális oldásnak és peptizációnak.

Felmerül ezek után az a kérdés, hogy e szabályszerűség miképen magyarázható s melyik az a tényező, mely ily feltűnő különbséget idéz elő az egyszerű, vagyis molekuláris és kolloidális oldás között.

Kiindulva abból a sokoldalúlag bebizonyított tényből, hogy peptizálás általában kolloidoldatok képződése alkalmával a részecskék elektromos töltésüket adszorpció, és pedig poláris adszorpció következtében kapják, közel-fekvő dolog, hogy az ismertetett jelenség okát ama folyamatokban keressük, melyek a diszperzfázis individuumainak felületén játszódnak le, legyenek azok akár elektro- vagy chemoszorpciós jelenségek.

A további vizsgálatokat adszorpció- és solkonstitúció-meghatározásokkal kapcsoltam össze. E mérésekhez igen alkalmas objektum gyanánt kínálkozott a vashydroxyd. Egyrészt azért, mert a vashydroxyd-sol tulajdonságai meglehetősen ismeretesek, másrészt, mert a vashydroxydgélnél úgy az elektro-adszorpció, mint a chemoszorpció következtében beálló peptizációs jelenségek kényelmesen tanulmányozhatók.

A kísérletek kivitele a következő volt: Vashydroxydgélt vaschlorld-oldatból ammoniumhydroxyddal való lecsapás által állítottam elő. A csapadékot vízzel mindaddig mostam, míg peptizálódni kezdett; ekkor vízben szuszpendáltam s dialyzátorba öntve, desztillált vízzel szemben néhány napig dialyzáltam, majd kicentrifugáltam s az így elkülönített csapadékot szűrőpapirosra teregetve, levegőn annyira szárítottam, hogy még könnyedén porhanyós maradt. Az így előkészített vashydroxydgélnak meghatároztam vas- és chlortartalmát, majd lemértem belőle különböző mennyiségeket s ezeket jól záró edényekben egyenlő mennyiségű, ismert koncentrációjú peptizátor-oldattal ráztam össze. A mintákat 25 C°-os thermostátba helyeztem, 14 napon át naponként jól összeráztam, majd 4—5 napig nyugodtan állni hagytam őket, mely idő alatt a nem peptizált csapadék leülepedett, úgy hogy erről tiszta, átlátszó oldat volt leönthető. A leöntött oldatoknak meghatároztam vas- és chlortartalmát, a chlor- és hydrogenion koncentrációját. A táblázatokban használt jelzések a következő jelentéssel bírnak:

$C_0$  = a peptizáló oldat vas-tartalma milligrammatomokban pro l.

$C_1$  = a képződött sol vastartalma milligrammatomokban pro l.

Q = a lemért gél mennyisége g-ban, mely v tf. peptizáló oldattal volt összerázva.

m = 1 l peptizáló oldatra eső  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  mennyisége g-ban.

$C_2 = C_1 - C_0$  = peptizálás következtében oldatba ment vashydroxyd mennyisége milligrammatomokban pro l.

7. táblázat.

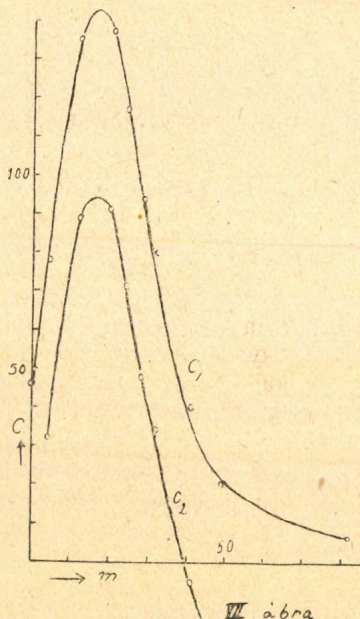
v = 20 cm<sup>3</sup>; a gél  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -tartalma: 82·357 0/0;  
 $c_0$  = 46 01.

Q	m	$C_1$	$C_2$
0·1	4·117	78·66	32·65
0·3	12·353	135·90	89·89
0·5	20·589	137·89	91·88
0·6	24·707	117·22	71·21
0·7	28·822	94·16	48·15
0·8	32·943	80·12	34·01
1·0	41·178	40·96	— 5·05
1·2	49·414	20·88	— 25·13
2·0	82·357	7·95	— 38·06

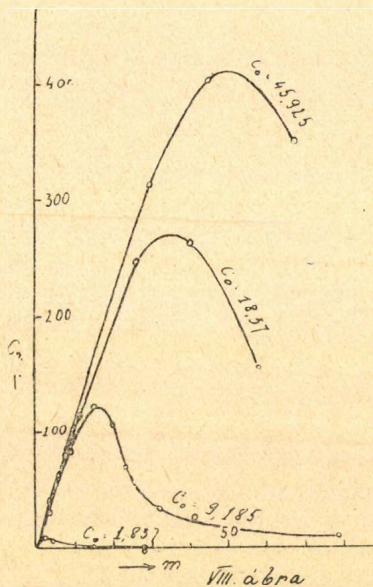
A 7. táblázatban összefoglalt adatok oly  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -gél peptizálására vonatkoznak, mely 82·357 0/0  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -ot és 0·4915 0/0 chlort tartalmazott; peptizáló oldat gyanánt  $\text{FeCl}_3$ -oldatot használtam.



Ezen adatokból s még inkább a grafikus ábrázolásból (VII. ábra) kitűnik, hogy a vashydroxydgélből képződött solok  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -tartalma a rendszerbe vitt gél relatív mennyiségétől függ. A c görbék maximumon haladnak át, ettől kezdve a peptizált  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  mennyisége rohamosan csökken, úgy hogy egy bizonyos mértéken túl a  $c_2$  értéke negatívba megy át, ami azt jelenti, hogy nagyobb mennyiségű gél esetében a peptizáló oldat vas-tartalmának egy része a fel nem oldódott szilárd fázisba kerül, ami kétségtelenül csakis adszorpció következménye lehet. Ezen első kísérlet is bizonyítja tehát, hogy a kolloidális oldás és peptizálás ismertett sajátosságának okát elsősorban az adszorpció folyamatokban kell keresnünk.



VII. ábra



VIII. ábra

A 8. táblázatban és a VIII. ábrán feltüntetett kísérleti adatok egy és ugyanazon vashydroxydgélnek különböző koncentrációjú vaschlorldalattal történt peptizálására vonatkoznak. A peptizátor koncentrációjának növelésével növekszik a peptizáló képesség is. Az adatokból látható, hogy a rendszerben lévő chlor mennyisége a nem peptizált gél és sol között oszlik meg, az utóbbi pedig ismét két fázisban található: egy része a diszperzfázis, vagyis a szemcsék által van adszorbeálva, a másik részét pedig az intermizelláris folyadék tartalmazza. A gél mennyiségének növelésével a fel nem oldódott gélben lévő chlor mennyisége növekszik, vagyis az adszorpció ebben a tekintetben is kifejezett.

(Folytatjuk.)



A Kir. M. Természettudományi Társulat kiadásában  
megjelent:

# **A MINŐSÉGI CHEMIAI ANALIZIS MÓDSZEREI**

Írta:

**DR. SCHEITZ PÁL †**

műegyetemi adjunktus.

Átdolgozta és a II. kiadást sajtó alá rendezte

**DR. PLANK JENŐ**

műegyetemi magántanár.

Kedvezményes ára a Társulat tagjai részére 6 pengő,  
bolti ára 10 pengő.

---

A Kir. M. Természettudományi Társulat kiadásában  
megjelent:

## **DR. VUK MIHÁLY AZ ÉLELMISZEREK CHEMIAI TECHNOLÓGIÁJA**

Kedvezményes ára a Társulat tagjai részére 8 pengő,  
bolti ára 12 pengő.



A Kir. M. Természettudományi Társulat kiadásában  
megjelent:

# **TECHNIKAI**

---

# **CHEMIAI VIZSGÁLATI**

---

# **MÓDSZEREK**

---

**GLÖTZER JÓZSEF, MILLNER TIVADAR,  
DR. NÁRAY-SZABÓ ISTVÁN, DR. PLANK JENŐ,  
SARUDY BÉLA, ZACHARIÁS LÁSZLÓ ÉS  
ZIMÁNYI KÁROLY**

okl. vegyészmérnökök közreműködésével

összeállították

**KRÁLIK PÁL és SASS LÓRÁNT**

okl. vegyészmérnökök.

A munkában egybe vannak gyűjtve azon vizsgálati módszerek, melyek legjobban használhatók bizonyos meghatározások elvégzéséhez, tehát sok fáradságtól kiméli meg a vegyészt, mert nem kell nagy szakmunkákban vagy folyóiratokban felsorolt eljárások után kutatnia és a legmegfelelebbet saját tapasztalatai alapján kiválasztania.

== A KÖNYV BOLTI ÁRA 18 PENGŐ. ==

Kedvezményes ára a Társulat tagjai részére 12 pengő.

Azon Tagtársainknak, akik a Magyar Chemiai Folyóirat 1927. és 1928. évfolyamaira is előfizetnek 2 pengő 50 fillér pótdíj befizetése után a Titkári hivatal postán elküldi.



*Kemény*

*A BIBLIOGRAFIAI  
KÖZPONT*

# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN  
THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

ILOSVAY LAJOS  
BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV  
SZARVASY IMRE

BUGARSZKY ISTVÁN  
VARGA JÓZSEF  
'SIGMOND ELEK

KARLOVSZKY GEYZA  
ZEMPLÉN GÉZA

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1927. OKTÓBER

XXXIII. ÉVFOLYAM. 10. FÜZET

BUDAPEST

KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

(BUDAPEST, VIII., EÖTTÉRHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1927.



## TARTALOM.

---

	Oldal
<i>Buzágh Aladár</i> : A gélek peptizálásáról. (Vége.) --- --- --- --- ---	145
—      Über die Peptisation der Gele --- --- --- --- ---	151
<i>Urbanek László</i> : A barnaszínű jódoldatokban kimutatható szolvátok össze- tételéről --- --- --- --- ---	151

---

### Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépeltessék le, lehetőleg a félív egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefelenyomatokat haladéktalanul javítsák ki, de átszövegezés nélkül.

Minden kézírathoz mellékelendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegen nyelvű kivonat.

A szerzők díjtalanul 25 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal, vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefelenyomatok: dr. Plank Jenő műegyetemi m. tanár címére (Budapest, I., Budafoki-út 8. sz., II. em.) küldendő.

---



# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

XXXIII. KÖTET.

1927. OKTÓBER

10. FÜZET.

## A gélek peptizálásáról.

Buzágh Aladár-tól.

(Vége.)

### 8. táblázat.

Fe(OH)<sub>3</sub>-gél peptizálása FeCl<sub>3</sub>-oldattal. A gél 40·346% Fe(OH)<sub>3</sub>-ot és 0·9276% chlort tartalmazott.

Q	m	c <sub>1</sub>	c <sub>2</sub>	Fel nem oldódott Fe(OH) <sub>3</sub> g-ban pro liter	Chlortartalom milligrammokban pro liter		
					az egész rendszerben	a solban	a nem pepti- zált gélben
1. c <sub>0</sub> = 1·837.							
0·1231	2·483	10·38	8·55	1·569	7·12	6·08	1·04
0·3390	6·838	6·80	4·97	6·307	9·94	6·96	2·98
0·7839	15·813	3·22	1·39	15·667	15·76	1·87	13·89
1·4235	28·716	2·50	0·67	28·571	24·12	0·64	23·48
2·5640	51·723	1·96	0·13	51·716	39·04	0·58	38·46
3·7087	74·815	1·62	— 0·21	74·848	54·00	.....	.....
2. c <sub>0</sub> = 9·185.							
0·1978	3·99	39·327	30·142	—	30·142	30·142	—
0·4570	9·219	96·483	86·298	—	33·532	33·532	—
0·7800	15·734	134·83	125·65	2·309	37·755	31·5	6·255
0·9919	20·012	124·18	115·0	7·726	40·527	18·9	21·627
1·1415	23·027	76·63	67·45	15·812	42·480	11·5	80·98
1·5872	32·021	45·39	36·21	28·153	48·309	10·7	37·609
2·0710	41·778	36·88	27·70	38·782	54·638	10·00	44·638
3·9620	79·925	18·78	9·60	78·847	79·375	9·00	70·375
3. c <sub>0</sub> = 18·37.							
0·2158	4·353	59·11	40·747	—	57·93	57·93	—
0·3356	6·770	81·74	63·37	—	59·49	59·49	—
0·5156	10·401	115·79	97·364	—	61·85	61·85	—
1·3136	26·50	266·51	248·14	—	72·29	72·29	—
1·9885	40·11	286·38	268·03	11·38	92·72	39·00	53·72
2·876	58·017	174·96	156·59	41·284	93·46	34·50	58·96
4. c <sub>0</sub> = 45·925.							
0·1354	2·7314	75·57	29·65	—	139·54	139·54	—
0·3750	7·564	128·04	82·12	—	142·67	142·67	—
0·6245	12·580	163·67	117·75	—	144·62	144·62	—
1·4471	29·192	361·74	315·2	—	156·69	156·80	—
2·2230	44·818	455·60	409·68	1·12	164·87	140·40	24·47
3·538	67·740	395·94	350·00	30·35	181·68	155·80	25·88



A peptizálás izothermáinak alakja a következőképpen nyer magyarázatot: a szemcséknek bizonyos minimális elektromos töltést kell kapniok, hogy oldatba mehessenek, vagyis peptizálódhassanak; ez a minimális elektromos töltés a szemcsék nagyságától függ. Minthogy a szemcsék elektromos töltésüket az adszorbeált ionoktól kapják, az adszorbeált elektrolyt mennyiségének is bizonyos minimális értéket kell elérnie, hogy a solképződés bekövetkezzék. Ebből pedig az következik, hogy ha a peptizátor oldatának adott mennyiségébe fokozatosan több és több gél vizünk be, akkor annak összes mennyisége csakis addig fog peptizálódni, vagyis a sol koncentrációja csakis addig fog lineárisan növekedni, míg a jelenlévő elektrolyt a rendszerben lévő összes szemcséknek feltöltéséhez elegendő. Ha a gél mennyiségét  $e$  határon felül is növeljük (jelöljük ezt a határt  $m_1$ -el), akkor növekszik az adszorbens felülete is, ami maga után vonja azt, hogy az egységnyi felület által adszorbeált elektrolyt mennyisége csökken s minthogy a szemcsék fajlagos felülete különböző, a nagyobb szemcsék által adszorbeált elektrolyt nem lesz elegendő a nagyobb méretű szemcsék feltöltéséhez, ami miatt azok peptizálatlanul gélállapotban maradnak vissza. A sol koncentrációja azonban  $m_1$  gélmennyiség felett is növekedhet, ha a rendszerbe  $m_2 - m_1$  mennyiségű géllal vitt kisebb méretű s még peptizálható szemcsék tömege nagyobb, mint a visszamaradó, kellő elektromos töltéssel nem bíró szemcsék tömege. A sol koncentrációja azonban éppen ezért már nem fog lineárisan növekedni, az isotherma az abcissatengely felé görbül s maximumon fog áthaladni, amint ezt a kísérletek is igazolják.

Az elektrolytnek gél által való adszorbeálása természetesen az adszorpció törvényei szerint folyik le; erre vonatkozólag a Krocke-féle egyenlet alkalmazható:

$$\frac{dx}{dm} = k(a - x),$$

ahol  $x$  az adszorbeált anyag mennyisége,  $m$  az adszorbens mennyisége,  $a$  az adszorbendum kezdeti mennyisége  $v$  térfogatban ( $v = \text{const}$ ),  $k$  pedig az adszorpció állandó.

Integrálás után az egyenletet következőképpen írhatjuk:

$$m = k \ln \frac{a}{a - x}$$

s ha  $\frac{x}{m}$  értéket, vagyis 1 g adszorbens által adszorbeált anyagmennyiséget

$x_1$ -gyel,  $-\frac{1}{k}$  értéket pedig  $k_1$ -gyel jelöljük, a következő egyenletet kapjuk:

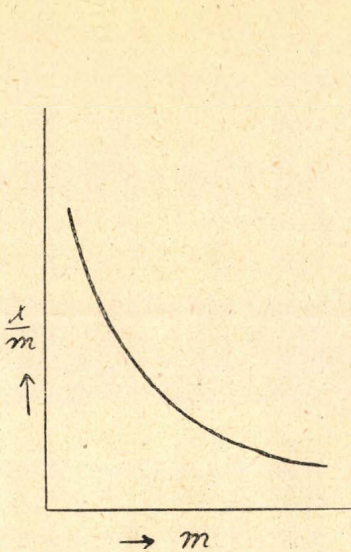
$$x_1 = \frac{a}{m} (1 - e^{-k_1 m})$$

Ha  $e$  függvényt grafikusan ábrázoljuk, akkor a IX. ábrán feltüntetett görbét kapjuk. Ez az adszorpció görbe a fenti kísérleti adatokból is megkapható, így például a X. ábrán feltüntetett diagramm a 8. táblázatban összefoglalt 2. kísérletsorozat adataiból van megszerkesztve;  $x$ -nek a gélben lévő chlormennyisége,  $m$ -nek pedig az oldhatatlan gél mennyisége volt véve.

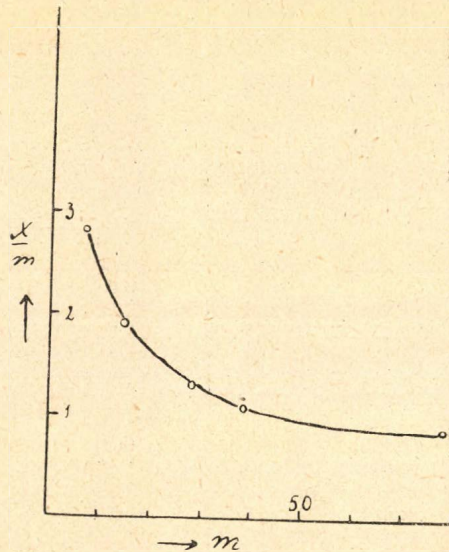
A jelenségnek exakt matematikai diskussziója meglehetősen nehézségbe ütközik; nem csupán azért, mert maguk az adszorpció jelen-



ségek nagyrészt megoldatlanoknak tekinthetők, hanem azért is, mert rendkívül nagy szerepük van e mellett a kémiai hatásoknak, elsősorban a hidrolitikus folyamatoknak is. Az utóbbiak miatt még inkább bonyolult jelenséggel van dolgunk, ha a peptizálás chemoszorpció következtében megy végbe, amilyen például a vashydroxydnak sósavval való peptizálása. Ez esetben a vashydroxyd oldódása két folyamatból tevődik össze: egyszerű kémiai oldásból és peptizálásból. Ugyanis a sósav a vashydroxydnak egy részét kémiai oldja, s a képződött ferrichlorid peptizálást idéz elő. A képződött  $\text{FeCl}_3$  és a változatlan vashydroxid között adszorpciós egyensúly fog létrejönni, vagyis  $\text{FeCl}_3$ -nak egy része feltétlenül molekuláris diszpersz állapotban lesz. Ez azonban csak, hogy úgy mondjuk, egy elemi folyamat,



XI. ábra



XII. ábra

emellett nagy szerepe lesz a hidrolízisnek, mely teljesen más jelleget ölt a gél, mint a sol állapotban lévő szemcséknél.

Vashydroxydgélnek sósavval végzett peptizálására vonatkozó kísérleti adatok a 9. táblázatban vannak összefoglalva. Azok a görbék, melyek magasabb koncentrációjú sósavra vonatkoznak, csaknem lineárisok (XI. ábra), minél alacsonyabb a peptizáló oldat koncentrációja, annál kifejezettebb az isothermák görbülete, annál alacsonyabb gélmennyiség mellett érjük el a peptizálás optimumát. Ez természetesen a fentebb mondottakkal áll összefüggésben, vagyis azzal, hogy ez esetben molekuláris oldással is van dolgunk s ez annál intenzívebb, minél nagyobb a sósav koncentrációja.

Az adszorpciós jelenségek ez esetben is határozottan megállapíthatók a kísérleti adatokból, és pedig egyrészt a chlornak a rendszerben való megoszlásából, másrészt a hydrogenionok koncentrációjából. (XII. ábra.) Az oldhatatlan gélben lévő chlor mennyisége növekszik a gél relatív mennyiségével, ezzel párhuzamosan csökken a gél oldhatósága is. Magasabb sósavkoncentráció mellett a chlor adszorpciója csak nagyobb gélmennyiség jelenlété-



## 9. táblázat.

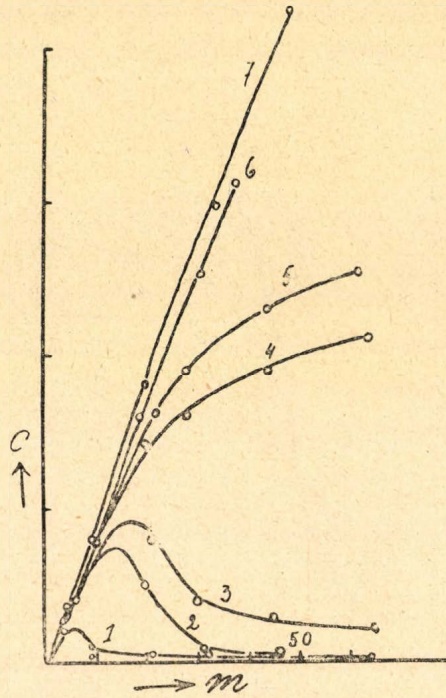
Fe(OH)<sub>3</sub>-gél peptizálása sósavval. A gél 63·98% Fe(OH)<sub>3</sub>-ot és 1·557% chlort tartalmazott.

m g	Fe(OH) <sub>3</sub> milli- molekban l-kint	FeI nem oldódott Fe(OH) <sub>3</sub> g-ban pro liter	Chlor mennyisége			C <sub>H</sub>
			az egész rendszerben	solban	gélben	
1. c <sub>HCl</sub> = 11·813 millimol.						
3·488	20·556	1·292	14·20	11·654	2·55	1·40 . 10 <sup>-3</sup>
9·736	1·276	9·599	18·49	4·632	13·86	0·50 . 10 <sup>-3</sup>
21·485	0·260	21·368	26·56	2·857	23·71	0·28 . 10 <sup>-3</sup>
32·201	0·222	32·158	33·91	1·866	32·05	0·28 . 10 <sup>-3</sup>
49·381	0·168	49·360	45·71	1·924	43·79	0·19 . 10 <sup>-3</sup>
64·638	0·121	64·630	56·19	1·946	54·25	0·17 . 10 <sup>-3</sup>
2. c <sub>HCl</sub> = 23·626 millimol.						
4·642	41·314	0·228	26·80	22·20	4·60	7·40 . 10 <sup>-3</sup>
10·420	88·017	1·020	30·77	28·20	2·57	2·04 . 10 <sup>-3</sup>
20·150	56·882	13·996	37·45	17·52	19·93	1·38 . 10 <sup>-3</sup>
31·880	1·736	31·688	45·50	3·71	41·79	0·373 . 10 <sup>-3</sup>
46·689	0·804	46·582	56·47	2·41	54·06	0·388 . 10 <sup>-3</sup>
66·668	0·506	66·667	69·39	1·80	67·59	0·261 . 10 <sup>-3</sup>
3. c <sub>HCl</sub> = 29·532 millimol.						
3·265	29·642	0·099	31·772	29·12	2·652	12·70 . 10 <sup>-3</sup>
9·865	83·240	0·972	36·300	32·90	4·40	4·21 . 10 <sup>-3</sup>
21·221	84·106	12·236	44·092	32·04	12·052	2·32 . 10 <sup>-3</sup>
30·670	46·161	25·739	50·575	16·82	33·755	2·08 . 10 <sup>-3</sup>
45·720	26·420	42·898	60·901	10·92	49·981	—
65·211	22·080	62·852	74·274	7·86	66·414	0·71 . 10 <sup>-3</sup>
4. c <sub>HCl</sub> = 41·345 millimol.						
3·822	34·222	0·166	43·967	41·86	2·107	15·0 . 10 <sup>-3</sup>
10·614	87·652	1·250	48·627	44·62	4·007	6·4 . 10 <sup>-3</sup>
20·532	146·220	4·910	55·432	47·91	7·522	3·2 . 10 <sup>-3</sup>
28·614	167·615	10·707	60·977	34·22	26·757	2·2 . 10 <sup>-3</sup>
42·518	188·420	22·388	70·517	19·63	50·887	0·96 . 10 <sup>-3</sup>
64·225	212·850	41·490	85·411	12·28	73·131	0·88 . 10 <sup>-3</sup>
5. c <sub>HCl</sub> = 47·252 millimol.						
3·856	34·210	0·202	49·897	48·136	1·761	20·4 . 10 <sup>-3</sup>
10·724	85·60	1·579	54·609	52·98	1·729	8·8 . 10 <sup>-3</sup>
22·610	167·08	4·760	62·765	53·18	9·585	5·3 . 10 <sup>-3</sup>
28·220	190·02	7·919	66·614	42·96	13·654	3·6 . 10 <sup>-3</sup>
44·110	230·84	19·448	77·516	30·05	47·466	1·1 . 10 <sup>-3</sup>
62·320	256·61	34·904	90·010	—	—	(1·3 . 10 <sup>-3</sup>
6. c <sub>HCl</sub> = 66·1 millimol.						
3·039	28·452	—	68·16	68·16	—	29·8 . 10 <sup>-3</sup>
7·249	62·058	0·619	71·07	71·00	0·07	21·8 . 10 <sup>-3</sup>
19·734	161·85	2·442	79·64	79·10	0·54	11·2 . 10 <sup>-3</sup>
31·445	255·45	4·152	87·68	83·20	4·48	5·8 . 10 <sup>-3</sup>
37·613	313·33	4·243	91·91	86·95	4·96	4·1 . 10 <sup>-3</sup>
7. c <sub>HCl</sub> = 118·13 millimol.						
4·396	38·518	0·281 (6·3 ‰)	121·14	121·3	—	41·8 . 10 <sup>-3</sup>
9·095	80·829	0·567 (6·2 ‰)	124·44	124·5	—	31·9 . 10 <sup>-3</sup>
20·64	181·31	1·219 (5·9 ‰)	132·30	133·0	—	24·3 . 10 <sup>-3</sup>
34·24	298·77	2·320 (6·2 ‰)	141·63	141·6	—	14·9 . 10 <sup>-3</sup>
49·79	428·99	3·963 (7·9 ‰)	152·31	152·4	—	9·1 . 10 <sup>-3</sup>
64·86	552·83	4·733 (7·2 ‰)	162·66	163·0	—	5·5 . 10 <sup>-3</sup>



ben észlelhető, s mindaddig lineárisan növekszik az oldódás; amint azonban a chlor megjelenik az üledékben, azonnal csökken az oldódott gél relatív mennyisége is.

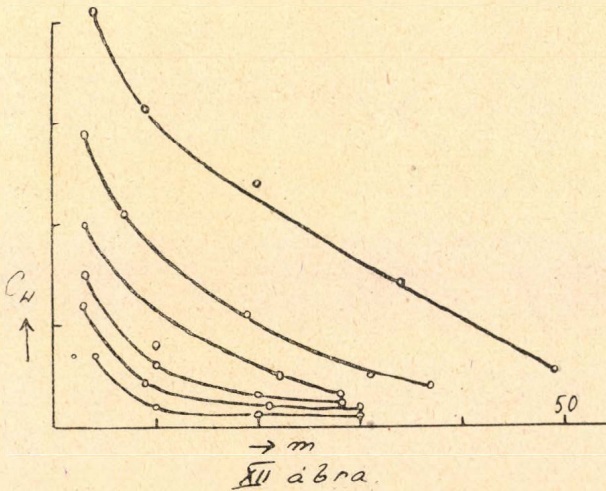
Chemoszorpció következtében végbemenő peptizálásnál a következő három legfőbb tényező játszik szerepet: valódi oldás, adszorpció s ennek következményeképp a peptizálás. Bizonyos gélmennyiség felett az adszorpció — amint láttuk — csökkentheti az oldat koncentrációját s ez annál korábban, annál kisebb gélmennyiség mellett következik be, minél alacsonyabb a sav koncentrációja. E megfontolásból azonban az következik, hogy kell egy olyan savkoncentrációnak lennie, melynél a képződött sol koncentrációja független a gél relatív mennyiségétől, amelynél az isotherma tehát horizontálisba megy át. Ha a 9. táblázatban lévő kísérleti adatokat úgy vesszük fel egy koordináta rendszerre, hogy abcissának a sósav hígítását, ordinátának pedig ugyanazon gélmennyiség mellett kapott solkoncentrációkat vesszük, akkor a XIII. ábrán látható diagrammot kapjuk. A kapott görbék egyetlen egy pontban metszik egymást, ami



XIII. ábra.

azt jelenti, hogy tényleg van egy sósavkoncentráció, melynél az oldódás független a gél relatív mennyiségétől, feltéve, hogy az utóbbi egy bizonyos érték felett van.

E savkoncentráció a grafikus ábrázolásból 34,25 millimolnak adódik; ily koncentrációjú sósavval végzett peptizálás adatai a 10. táblázatban vannak összefoglalva. Amint látható, az isotherma egy bizonyos gélmennyiség felett tényleg horizontálisba megy át. (XIV. ábra.)



XIV. ábra.

A savnak ama koncentrációja, melynél az oldékonyság független a gél relatív mennyiségétől, a gél strukturájától függ; a horizontálisba menő görbe



karakterisztikus az illető géltre, ez befolyásolva van tulajdonképpen a szemcsék nagyságának megoszlása által. Ugyanis e görbe alakja, a horizontális ág

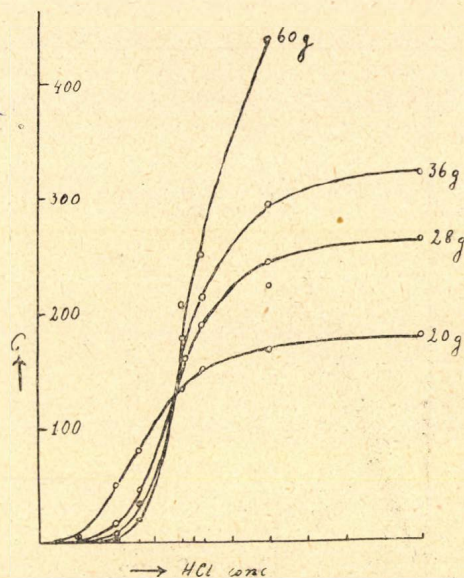


Fig. 4. a b r a .

10. táblázat.

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ -gélnek  $34 \cdot 25 \cdot 10^{-3}$  n HCl-val való peptizálása.

m g	$C_1$	A sol chlor- tartalma mg- atomokban	A sol vezető- képessége $10^{-3}$ n
3.324	30.08	35.12	5.10
6.602	56.21	38.20	4.28
11.120	90.26	41.06	3.50
15.682	112.96	39.61	2.61
24.021	125.24	31.20	1.80
32.065	125.08	27.50	1.18
38.885	125.17	24.14	0.60
46.422	125.44	21.05	0.25

létezése a következőképp nyer magyarázatot: Az oldékonyság (molekuláris + kolloidális) növekszik  $m_1$  gélmennyiségig, amíg az elektrolyt-oldat ki nem merül; lehetséges azonban oly szemcsenagyság-megoszlás, hogy magasabb,  $m_2$  gélmennyiség

mellett, habár az  $\frac{x}{m}$  értéke, azaz 1 g adszorbensre eső elektrolytmennyiség csökken, az oldódott gélmennyiség mégis ugyanaz marad, és pedig ez akkor következhetik be, ha  $m_2$  tömegű gélben a peptizálható szemcsék össz-tömege azonos, mint  $m_1$  gélben, ami pedig csak úgy lehetséges, hogy  $m_1$  gél esetében kisebb számú, nagyobb méretű szemcsénk,  $m_2$  gél esetében pedig nagyobb számú, de kisebb méretű szemcsénk van, ezeknek össz-tömege azonban egyenlő. Hogy ez a feltevés helyes, két kísérleti megfigyelés bizonyítja: 1. Azok a vas-hydroxydsolok, melyek különböző mennyiségű

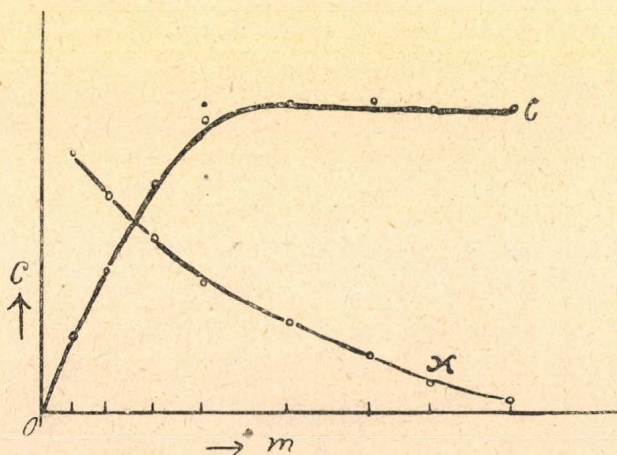


Fig. 4. a b r a

gélből származtak, de koncentrációjuk azonos, teljesen különböző tulajdonsággal bírnak; ezek egymástól teljesen különböző rendszerek; pl. más



a vezetőképességük és más a chlorkoncentrációjuk. (9. tábl.) 2. Nem mindegy az, hogy  $m$  tömegű gél a rendszerbe egyszerre vagy pedig részletekben ( $m_1 + m_2 + m_3 \dots = m$ ) viszünk-e be; a képződött solok koncentrációja nem lesz azonos; és pedig az utóbbi esetben a gélnek nagyobb mennyisége fog peptizálódni. Ennek oka az, hogy a disszolúciós folyamat következtében  $m$  tömeg esetében sokkal több kisebb szemcse fog molekulárisan feloldódni, mint akkor, ha a gél részletekben hozzuk elektrolytoldattal érintkezésbe; ugyanis az utóbbi esetben az elektrolyt (pl. HCl) kémiai hatása az  $m_1$  tömeggel lesz kielégítve s így az  $m_2 + m_3 \dots$  gélrészletekkel bevitt szemcsék csupán a peptizálási folyamatnak fognak rendelkezésére állani.

A eddigiekben ismertetett jelenséget más gélek peptizálásánál is megállapítottam, így chromhydroxydnak, berlinikének peptizálásánál, továbbá magasabb zsírsavaknak alkáliákban való oldásánál; az eredmények teljesen analogok voltak. Végeredményképen azt mondhatjuk, hogy *peptizálásnál és kolloidális oldásnál a szilárd fázis aktív tömege nem konstans s ez lényeges különbség a valódi és kolloidális oldás között.*

### Über die Peptisation der Gele.

Es wurde an den Beispielen der Peptisation von  $\text{BaCO}_3$ , Kasein, Kongorot- und Kongorubinsäure und insbesondere von Eisenhydroxyd gezeigt, dass die Peptisierbarkeit, bzw. die in kolloide Lösung übergehende Gelmenge nicht unabhängig von der angesetzten Gelmenge ist. Die „kolloide Löslichkeit“ ist nicht wie die „molekulare disperse Löslichkeit“ unabhängig von der Menge des Bodenkörpers.

Bei den meisten Fällen hat die Kurve kolloide Löslichkeit/Menge des Bodenkörpers ein Maximum bei mittleren Mengen des Bodenkörpers. Es existiert also bei gegebener Peptisatorkonzentration und gegebenem Volum ein Optimum der Solbildung bei mittlerer Menge des Bodenkörpers.

Es wird gezeigt, dass Strukturverschiedenheiten der Gele eine grosse Rolle spielen.

Die beobachteten Erscheinungen lassen sich theoretisch durch Heranziehen der Adsorptionserscheinungen deuten.

Es wird der Satz theoretisch gefolgert und experimentell bestätigt, dass bei den Chemosorptionsvorgängen für jedes Gel eine Peptisatorkonzentration besteht, bei der Löslichkeit von der Bodenkörpermenge unabhängig wird, wenn von den kleinsten Mengen Bodenkörper abgesehen wird. Diese Peptisatorkonzentration hängt von den Eigenschaften des Gels ab, diese soll eine charakteristische Konzentration des Gels sein, die von der Konstitution des Gels und von Teilchengrösseverteilung beeinflusst wird.

A. von Buzágh.

## A barnaszínű jódoldatokban kimutatható szolvátok összetételéről.

Irta: Urbanek László.

(Közlemény a m. kir. Állatorvosi Főiskola kémiai intézetéből.)

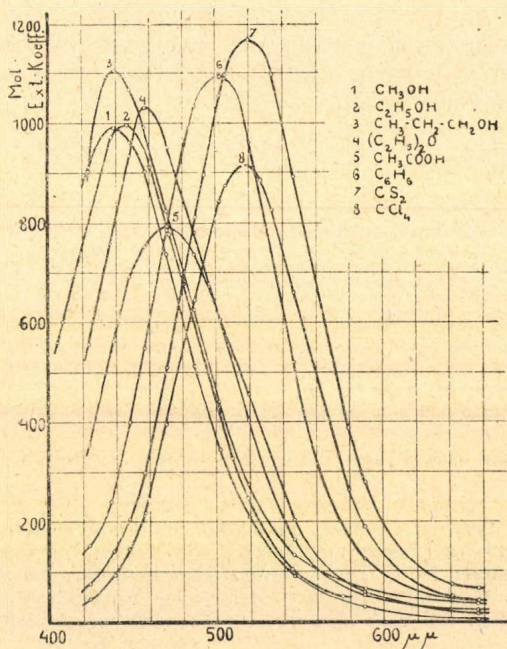
I. Abból a számos vizsgálatból, amelyeket a különböző oldószerekkel készült jódoldatok eltérő színének magyarázatára végeztek s amelyek legfontosabbjait Radványiné Domby Mária értekezésében<sup>1</sup> idézve találjuk, kétségtelenül az a következtetés szűrhető le, hogy e színkülönbségeket a jódnak oldószereivel képezett szolvátjai okozzák. E szolvátok összetételére és a szolvátképződés folyamatának egyensúlyi állandóira nézve csupán

<sup>1</sup> Disszertáció, Magy. Chem. Folyóirat, 33. évf. 46. old. (1927.)



Hildebrand és Glascock<sup>1</sup> etilalkoholos, etilacetátos, ecetsavas és nitróbenzolos, továbbá Radványiné Domby Mária etilalkoholos jóddalra vonatkozó adatai találhatók az irodalomban. Az előbbi szerzők vizsgálatait, mint ahogy azt Radványiné Domby Mária értekezésében megokolva találjuk, bizonyos ellenőrzésre és megerősítésre szorulnak. Az általa használt tökéletesebb metodikával és nagyobb körültekintéssel indokoltnak látszott tehát e vizsgálatokat nagyobb számú *aktív* (jódot barna színnel oldó) oldószerrel elvégezni, köztük olyanokkal, amelyeknél esetleg asszociációra lehet számítani.

II. Vizsgálataimnál, mint *inaktív* (jódot ibolyaszínnel oldó) oldószer széndiszulfid és széntetraklorid, mint *aktív* oldószer metilalkohol, n-propilalkohol, dietiléter, ecetsav és benzol szerepeltek.



1. ábra.

anyagok tisztítása közben azokban jódolt oldottam és extinkcióméréseket eszközöltem addig, míg az így nyert eredményeket a tisztítási művelet többé nem változtatta meg. A *jódot* és a *széndiszulfidot* Radványiné Domby Mária közleményében leírt módon tisztítottam. Az *étért* vízzel való kirázás után kalciumkloriddal szárítottam meg s a víz utolsó nyomait fémnátriummal való főzéssel távolítottam el. A *metil-* és *n-propilalkoholt* az általánosan használatos Winkler-módszerrel tisztítottam (forráspontok 66 C° és 67 C°). Az *ecetsavat* káliumpermanganáttal főztem és utána olvasztott nátriumacetátról desztilláltam le (forráspontja 119 C°). A *benzolos* mérésekhez Kahlbaum tiofénmentes „Benzol zur Analyse und zur Molekulargewichtsbestimmung“ készítményét használtam (forráspontja

<sup>1</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 31. 26. (1909.)



80 C°). Végül a *széntetrakloridot* hosszabb ideig brómmal hagytam állni, utána a maradék brómot nátriumtioszulfáttal redukáltam és vízmentesítés céljából vízmentes nátriumszulfátról többször ledesztilláltam (forráspontja 76·5 C°). Oldószereimet mindig sötét helyen tartottam, sőt az oldatok készítését is napfénytől mentes helyiségben villanyfény mellett végeztem.

Méréseimhez használt minden oldatom jódkoncentrációja 0·005 mol/liter volt. E koncentráció mellett a vizsgált oldatok rétegvastagsága mindig 0·2 cm volt; kivételt csupán az éteres oldatok képeztek, melyeknél 0·5 cm rétegvastagság mutatkozott célszerűbbnek.

### 1. táblázat.

Az oldott jód molekuláris extinkciókoefficiensei.  
(A vastagabb számjegyek a maximumokat jelölik.)

Hullám- hossz- ság  $\mu\mu$	Aktív oldószer					Inaktív oldószer	
	1	2	3	4	5	6	7
	$\text{CH}_3\text{—OH}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{—OH}$	$\text{C}_4\text{H}_{10}\cdot\text{O}$	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{C}_6\text{H}_6$	$\text{CS}_2$	$\text{CCl}_4$
423	916	910	560	360	159	80	50
436	—	—	762	—	245	—	—
438	<b>995</b>	<b>1110</b>	—	568	—	145	97
447	964	1070	937	694	402	209	150
456	903	995	<b>1034</b>	758	553	302	223
469	742	828	958	<b>798</b>	792	516	401
486	516	630	784	742	1040	817	650
492	—	—	—	—	—	900	—
502	348	444	581	611	<b>1099</b>	1060	848
505	—	—	—	—	—	1098	879
519	213	278	408	459	968	<b>1172</b>	<b>918</b>
526	—	—	—	—	—	—	893
533	—	—	—	—	—	1102	830
546	95	137	168	208	525	898	665
579	—	—	—	—	—	391	270
588	34	69	60	66	131	284	194
640	—	—	—	—	—	78	55
656	6	39	25	20	46	71	45

III. Vizsgálataim alkalmával elsősorban a tiszta aktív és a tiszta inaktív oldószerekkel készült jódoldatok jódjának molekuláris extinkciókoefficienseit határoztam meg különböző hullámhosszúságú sugarak használata mellett. Ezeket az adatokat tünteti fel az 1. táblázat.

Megrajzolva a fenti táblázatban feltüntetett mérési adatok által meghatározott görbéket (lásd az 1. ábrát, melybe tájékozásként Radványinének etilalkoholra nézve megállapított görbéjét is felvettem) 438, 456, 502, illetve 519  $\mu\mu$ -nél élesen kiemelkedő maximumokat látunk. A maximumok helye és nagysága jellemző az oldott jód molekula-állapotára és úgy látszik ezzel kapcsolatban az oldószerekre is.

Az inaktív oldószerek (széndiszulfid és széntetraklorid) görbéivel kapcsolatban regisztrálnom kell azt a körülményt, hogy az ezekre vonatkozó görbék azonos helyen mutatnak ugyan maximumot, azonban e maximumok nagysága jelentékenyen eltér. (A maximális mol. ext. koeff. széndiszulfidos oldatnál 1172 és a széntetrakloridos jódoldatnál csak 918.) Ez úgy is kifejezhető, hogy a kétféle oldószerekkel készült jódoldatok egyforma színűek,



de a széntetrakloridos oldat optikailag „hígabbnak“ látszik, mint a széndiszulfidos. A maximum helyének egyezéséből és abból, hogy a megfelelő görbék párhuzamos lefutásúak, azt kell következtetnem, hogy az oldott jód molekula-állapota e két oldószerben megegyező. Hogy az extinkciókoefficiensek nagyságában mutatkozó eltérésnek mi az oka, arra nézve a meglevő kísérleti adataim alapján nehéz volna konkrét feltevessel élni.

A benzolos jóddoldat optikai tekintetben, amint azt különösen az 1. ábrából megállapítható, erősen eltér az egyéb inaktív oldószerekkel készült jóddoldatoktól, annak dacára, hogy a jelzett tisztaságú készítményt használtam fel méréseimhez. I. Piccard és F. Hermann idevágó kísérleteiből az következtethető, hogy ezen eltérést a benzolban még jelenlevő oxigén-, kén- vagy nitrogéntartalmú tisztátalanságok okozzák.<sup>1</sup> E szerzők a jóddoldat színét vizsgálták tág hőmérsékleti határok között. Több esetben tapasztalták, hogy az ibolyaszínű oldatok erősen lehűtve ( $-15^{\circ}$ ,  $-20^{\circ}$ -ra) megbarnulnak. Az ilyen oldatok barna színe a jódkoncentráció növelésére nem fokozódik, amiből azt következtették, hogy a megbarnulás az oldószerben jelenlevő idegen anyagtól ered. Felfogásuk helyességét bizonyítja az, hogy ezek az oldatok erélyes tisztítás után még  $-20^{\circ}$ -nál sem mutattak barna színeződést. Világos és meggyőző kísérleteikkel bebizonyították, hogy barnaszínű jóddoldatokat csak oly vegyületek létesítenek, amelyekben koordinatív telítetlen atom (O, S, N) van.

IV. Ismerve a különböző oldószerekben oldott jód extinkciós viszonyait, munkám további folyamán feladatom volt megállapítani a szolvatáló molekulák számát, illetve a szolvátok összetételét, valamint a folyamat egyensúlyi állapotját. E további cél érdekében az aktív és az inaktív oldószerekből elegyeket készítettem s ezekben oldottam fel a tiszta jódot oly mennyiségben, hogy a kapott keverékoldat koncentrációja jódra nézve szintén mindig 0.005 mol legyen. Az így előállított oldatok molekuláris extinkciókoefficienseinek (M) mérését lehetőleg ugyanolyan módon és körülmények között végeztem, mint az előzőekben említett jóddoldatokét. A mérések eredményeit a 2., 3., 4., 5. és a 6. táblázatban foglaltam össze, hol:

2. táblázat.

t = 21–22 C°.

Oldószer metilalkoholtartalmú széndiszulfid.

C = 0.005 mol.

C <sub>1</sub>	Hullámhosszúság: $\mu\mu$					
	438	456	502	519	546	588
0.2	220	405	1025	1104	830	267
0.4	279	460	995	1048	784	254
0.5	308	485	981	1022	761	248
0.6	338	504	971	998	740	240
0.8	389	543	947	954	702	228
1.0	441	579	929	919	667	219
M <sub>1</sub>	145	302	1060	1172	898	284
M <sub>2</sub>	995	903	348	213	95	34

<sup>1</sup> Helv. Chim. A. 5, 243. és 625. oldal (1922).



## 3. táblázat.

 $t = 18\text{ }^{\circ}\text{C}.$ 

Oldószer propilalkoholtartalmú széndiszulfid.

 $C = 0.005\text{ mol.}$ 

$C_1$	Hullámhosszúság: $\mu\mu$					
	438	456	502	519	546	588
0.2	202	362	1016	1100	834	266
0.4	263	416	975	1034	773	251
0.6	313	467	956	983	725	236
0.8	366	513	920	938	687	225
1.0	417	555	899	896	646	213
2.0	664	758	806	744	495	172
3.0	820	913	733	638	415	147
$M_1$	145	302	1060	1172	898	284
$M_2$	1110	995	444	278	137	69

## 4. táblázat.

 $t = 14-15\text{ }^{\circ}\text{C}.$ 

Oldószer étertartalmú széndiszulfid.

 $C = 0.005\text{ mol.}$ 

$C_1$	Hullámhosszúság: $\mu\mu$					
	456	469	502	519	546	588
0.1	329	501	1079	1140	852	267
0.2	357	514	1056	1111	820	259
0.3	380	—	—	1089	791	—
0.4	404	549	1045	1064	766	242
0.5	426	—	—	1037	744	—
0.6	445	612	1033	1020	719	231
0.7	465	—	—	1000	697	—
0.8	482	657	994	980	677	210
1.0	516	—	—	943	642	—
2.0	639	—	—	806	505	—
3.0	730	—	—	706	400	—
4.0	805	—	—	638	343	—
5.0	855	—	—	577	300	—
$M_1$	302	516	1060	1172	898	284
$M_2$	1034	958	581	408	161	60



## 5. táblázat.

 $t = 24\text{ }^{\circ}\text{C}.$ 

Oldószer propilalkoholtartalmú széntetraklorid.

 $C = 0.005\text{ mol.}$ 

$C_1$	Hullámhosszúság: $\mu\mu$					
	438	456	502	519	546	588
0.2	211	342	841	852	602	183
0.4	292	422	797	800	555	170
0.6	360	472	768	748	506	161
0.8	419	517	746	710	473	149
1.0	466	560	730	677	442	142
2.0	609	686	644	542	332	109
3.0	703	744	580	470	268	88
$M_1$	97	223	848	918	665	194
$M_2$	1110	995	444	278	137	69

## 6. táblázat.

 $t = 24-25\text{ }^{\circ}\text{C}.$ 

Oldószer ecetsavtartalmú széntetraklorid.

 $C = 0.005\text{ mol.}$ 

$C_1$	Hullámhosszúság: $\mu\mu$						
	456	469	486	502	519	546	588
0.2	244	419	690	850	906	648	186
0.4	262	434	692	850	895	635	180
0.6	276	448	701	849	885	624	174
0.8	290	462	705	847	876	612	170
1.0	303	475	708	843	867	601	167
2.0	363	536	830	837	825	551	154
3.0	408	585	748	827	788	514	150
$M_1$	223	401	681	848	918	665	194
$M_2$	758	798	742	611	459	208	66

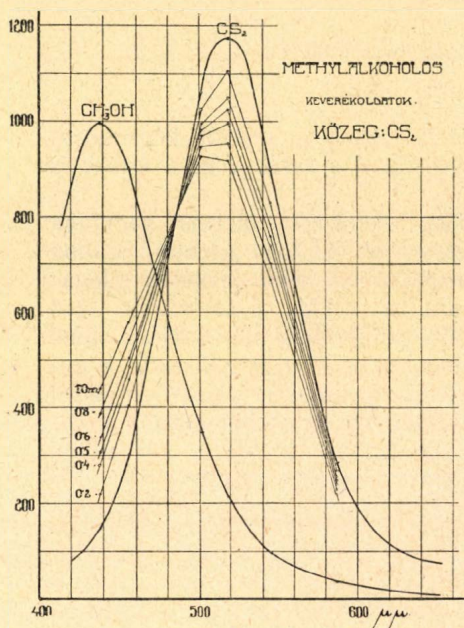
 $M_1$ , a tiszta inaktív oldószerekkel készült és $M_2$ , a tiszta aktív oldószerekkel készült jódoldatok ugyanazon hullámhosszúságnál mért molekuláris extinkciókoefficienseit, $c$  az összes jódkoncentrációt (mol/lit), $c_1$  az aktív oldószerkoncentrációt (mol/lit) és $t$  a szoba hőmérsékletét jelenti.

Az előző táblázatok adatait felhasználva készítettem el a 2., 3., 4., 5. és 6. ábrákat, melyek arról tanuskodnak, hogy a vizsgált esetekben a szolvatációs folyamatok hasonlóan mennek végbe.

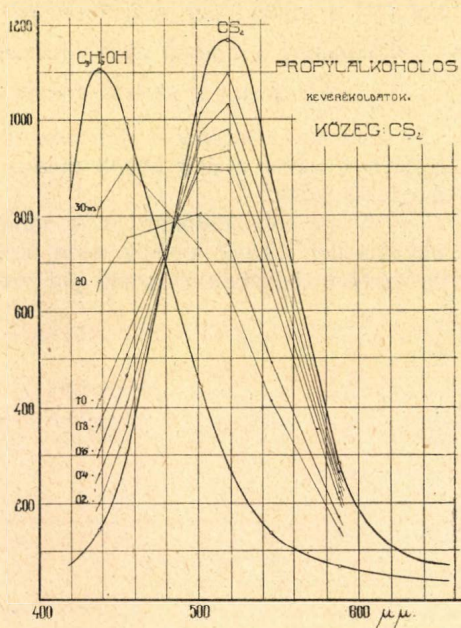
Ha a folyamatot a  $J_2 + n \text{ (Oldószer)} \rightleftharpoons J_2 \text{ (Oldószer)}_n$  egyenlettel jelöljük, akkor ennek egyensúlyi állandója:

$$K = \frac{[J_2] [\text{Oldószer}]^n}{[J_2 \text{ (Oldószer)}_n]}$$

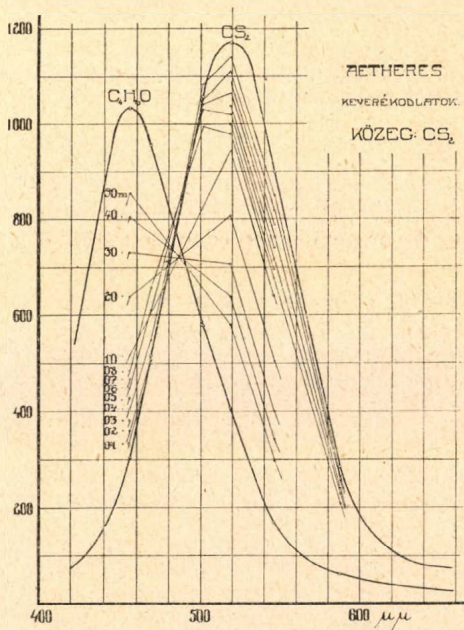




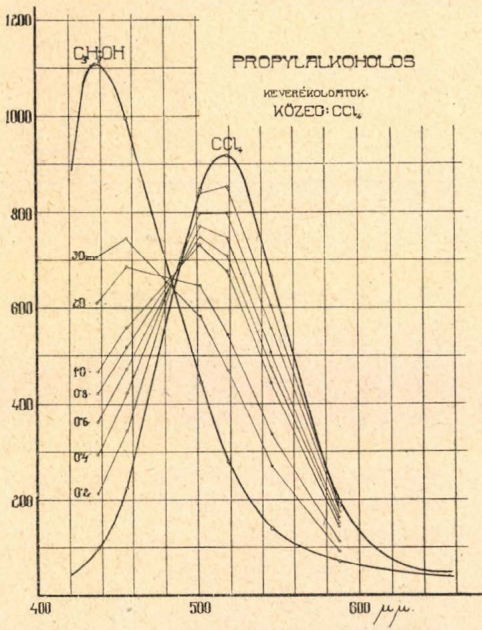
2. ábra.



3. ábra.



4. ábra.



5. ábra.



hol  $[J_2]$  a szabad jód koncentrációját,

[Oldószer] a szabad aktiv oldószer koncentrációját és

$[J_2(\text{Oldószer})_n]$  a szolvát koncentrációját jelenti.

Ha  $\delta$ -val jelöljük a jód ama törtrészét, amely a szolvát képzésében résztvesz, akkor a már közölt mérési adatokból  $\delta$  s ezzel  $K$  és  $n$  értéke is meghatározható.

A keverékoldatokon mért molekuláris extinkciókoefficiens nagysága ugyanis két részből tevődik össze, nevezetesen az oldatban jelenlevő szabad és szolvát alakjában existáló jód extinkciójából. A fenti jelölések elfogadásával  $c\delta M_2$  a szolvátban levő jód extinkcióját,  $c(1-\delta)M_1$  a szabad jód extinkcióját és  $cM$  pedig a keverékoldaton mért összes extinkciót jelenti. Ez az utóbbi érték a keverési szabály szerint a két előbbi adat összegéből adódik.

$$c\delta M_2 + c(1-\delta)M_1 = cM,$$

$$\text{honnan } \delta = \frac{M - M_1}{M_2 - M_1}.$$

$\delta$  értelmezéséből következik, hogy a szolvát koncentrációja  $[J_2(\text{Oldószer})_n] = \delta c$ , a szabad jódé  $[J_2] = (1-\delta)c$ , az aktiv oldószer koncentrációja pedig

$$(\text{Oldószer}) = (c_1 - c\delta n)^n;$$

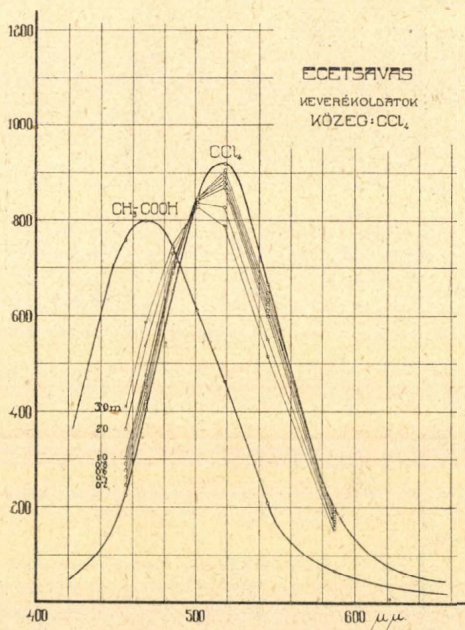
tehát az egyensúlyi állandó

$$K_{n=1, 2, \dots} = \frac{1 - \delta}{\delta} (c_1 - c\delta n)^n$$

A következő 7—11. táblázatban az egyensúlyi állandók értékeit soroltam fel,  $n=1$  és  $n=2$  esetben.

A közölt táblázatokban foglalt értékekből mindenekelőtt megállapítható, hogy míg az ugyanazon oldószerpárokra és hullámhosszúságokra vonatkozó  $K_{n=1}$ -értékek egymással kielégítően egyeznek, vagyis függetlenek, illetőleg csak kevésbé függenek az aktiv oldószer koncentrációjától, addig a megfelelő  $K_{n=2}$ -értékek között az aktiv oldószer koncentrációjának változásával igen nagy eltérések mutatkoznak; miből azt kell következtetnünk, hogy a szolvátképzésben mindig egy molekula jód és egy molekula aktiv oldószer vesz részt. Ilyenformán Hildebrand és Glascock feltevése igazoltnak vehető.

Külön szemügyre véve az ugyanazon oldószerpárokra és hullámhosszúságokra vonatkozó  $K_{n=1}$ -értékeket, azt látjuk, hogy ezek egy bizonyos aktiv oldószerkoncentrációhatár elérése után némely esetben csökkenést, ritkábban emelkedést mutatnak. Ez a határ 1—2 molos koncentrációnál mutatkozik, mikor is az összes jódmennyiségnek körülbelül a fele van még szabad álla-



6. ábra.



potban (lásd a 7—11. táblázatok  $\delta$  rovatának értékeit). A középértékek kiszámításánál éppen ezért csak 1—2 mol aktív oldószerkoncentrációig terjedő értékeket vettem figyelembe.

7. táblázat.

Oldószer metilalkoholtartalmú széndiszulfid.

$C_1$	438 $\mu\mu$			519 $\mu\mu$		
	$\delta$	$K_n = 1$	$K_n = 2$	$\delta$	$K_n = 1$	$K_n = 2$
0.2	0.088	2.06	0.38	0.071	2.62	0.52
0.4	0.158	2.13	0.85	0.129	2.69	1.07
0.5	0.192	2.10	1.05	0.156	2.70	1.34
0.6	0.227	2.04	1.22	0.181	2.70	1.62
0.8	0.287	1.98	1.58	0.227	2.72	2.16
1.0	0.348	1.87	1.86	0.264	2.29	2.78
Középérték:		2.03	Középérték:		2.70	—

$C_1$	546 $\mu\mu$			588 $\mu\mu$		
	$\delta$	$K_n = 1$	$K_n = 2$	$\delta$	$K_n = 1$	$K_n = 2$
0.2	0.085	2.16	0.43	0.068	2.74	0.54
0.4	0.142	2.41	0.96	0.120	2.93	1.17
0.5	0.171	2.43	1.21	0.144	2.97	1.48
0.6	0.197	2.45	1.46	0.176	2.81	1.68
0.8	0.244	2.47	1.97	0.224	2.77	2.21
1.0	0.288	2.47	2.46	0.260	2.84	2.83
Középérték:		2.37	Középérték:		2.84	—

8. táblázat.

Oldószer propilalkoholtartalmú széndiszulfid.

$C_1$	438 $\mu\mu$			519 $\mu\mu$		
	$\delta$	$K_n = 1$	$K_n = 2$	$\delta$	$K_n = 1$	$K_n = 2$
0.2	0.059	3.18	0.63	0.080	2.28	0.45
0.4	0.122	2.87	1.14	0.154	2.19	0.87
0.6	0.174	2.84	1.70	0.211	2.23	1.33
0.8	0.229	2.69	2.14	0.262	2.25	1.79
1.0	0.282	2.54	2.53	0.309	2.24	2.23
Középérték:		2.83	Középérték:		2.24	
2.0	0.538	1.72	3.42	0.479	2.18	4.33
3.0	0.699	1.29	3.85	0.597	2.02	6.04



$C_1$	546 $\mu\mu$			588 $\mu\mu$		
	$\delta$	$K_n = 1$	$K_n = 2$	$\delta$	$K_n = 1$	$K_n = 2$
0.2	0.084	2.16	0.43	0.084	2.19	0.43
0.4	0.164	2.03	0.81	0.153	2.20	0.88
0.6	0.227	2.04	1.22	0.223	2.08	1.24
0.8	0.277	2.08	1.66	0.274	2.11	1.68
1.0	0.331	2.02	2.01	0.330	2.03	2.02
Középérték :		2.07	Középérték :		2.12	
2.0	0.529	1.77	3.54	0.521	1.84	3.66
3.0	0.635	1.73	5.16	0.637	1.71	5.11

## 9. táblázat.

Oldószer étertartalmú széndiszulfid.

$C_1$	456 $\mu\mu$			519 $\mu\mu$		
	$\delta$	$K_n = 1$	$K_n = 2$	$\delta$	$K_n = 1$	$K_n = 2$
0.1	0.037	2.61	0.27	0.042	2.28	0.23
0.2	0.075	2.46	0.49	0.080	2.30	0.46
0.3	0.107	2.51	0.75	0.109	2.46	0.73
0.4	0.139	2.47	0.98	0.141	2.43	0.97
0.5	0.169	2.45	1.22	0.177	2.33	1.16
0.6	0.195	2.47	1.47	0.199	2.41	1.44
0.7	0.223	2.44	1.70	0.225	2.41	1.68
0.8	0.246	2.44	1.95	0.251	2.38	1.90
1.0	0.292	2.42	2.41	0.300	2.33	2.32
2.0	0.460	2.34	4.67	0.479	2.17	4.33
Középérték :		2.46	Középérték :		2.35	
3.0	0.585	2.13	6.37	0.610	1.92	5.73
4.0	0.687	1.82	7.26	0.699	1.72	6.87
5.0	0.755	1.62	8.07	0.779	1.42	7.08

$C_1$	546 $\mu\mu$			588 $\mu\mu$		
	$\delta$	$K_n = 1$	$K_n = 2$	$\delta$	$K_n = 1$	$K_n = 2$
0.1	0.062	1.50	0.15	0.076	1.21	0.12
0.2	0.106	1.69	0.33	0.112	1.59	0.32
0.3	0.145	1.76	0.53	—	—	—
0.4	0.179	1.83	0.73	0.187	1.73	0.69
0.5	0.209	1.89	0.94	—	—	—
0.6	0.243	1.87	1.11	0.237	1.92	1.15
0.7	0.273	1.86	1.30	—	—	—
0.8	0.300	1.86	1.87	0.330	1.62	1.28
1.0	0.347	1.88	1.87	—	—	—
2.0	0.533	1.75	3.48	—	—	—
Középérték :		1.79	Középérték :		1.62	
3.0	0.676	1.44	4.30	—	—	—
4.0	0.753	1.31	5.23	—	—	—
5.0	0.811	1.16	5.79	—	—	—

(Vége következik.)



A Kir. M. Természettudományi Társulat kiadásában  
megjelent:

**A MINŐSÉGI**  
**CHEMIAI ANALIZIS**  
**MÓDSZEREI**

Írta:

**DR. SCHEITZ PÁL †**

műegyetemi adjunktus.

Átdolgozta és a II. kiadást sajtó alá rendezte

**DR. PLANK JENŐ**

műegyetemi magántanár.

**Kedvezményes ára a Társulat tagjai részére 6 pengő,  
bolti ára 10 pengő.**

A Kir. M. Természettudományi Társulat kiadásában  
megjelent:

**DR. VUK MIHÁLY**  
**AZ ÉLELMISZEREK**  
**CHEMIAI TECHNOLÓGIÁJA**

**Kedvezményes ára a Társulat tagjai részére 8 pengő,  
bolti ára 12 pengő.**



A Kir. M. Természettudományi Társulat kiadásában  
megjelent:

# **TECHNIKAI**

---

# **CHEMIAI VIZSGÁLATI**

---

# **MÓDSZEREK**

---

**GLÖTZER JÓZSEF, MILLNER TIVADAR,  
DR. NÁRAY-SZABÓ ISTVÁN, DR. PLANK JENŐ,  
SARUDY BÉLA, ZACHARIÁS LÁSZLÓ ÉS  
ZIMÁNYI KÁROLY**

okl. vegyészmérnökök közreműködésével

összeállították

**KRÁLIK PÁL és SASS LÓRÁNT**

okl. vegyészmérnökök.

A 19 ív terjedelmű munkában egybe vannak gyűjtve azon vizsgálati módszerek, melyek legjobban használhatók bizonyos meghatározások elvégzéséhez, tehát sok fáradságtól kiméli meg a vegyészt, mert nem kell nagy szakmunkákban vagy folyóiratokban felsorolt eljárások után kutatnia és a legmegfelelőbbet saját tapasztalatai alapján kiválasztania.

== **A KÖNYV BOLTI ÁRA 18 PENGŐ.** ==

**Kedvezményes ára a Társulat tagjai részére 12 pengő.**

**Azon Tagtársainknak, akik a Magyar Chemiai Folyóirat 1927. és 1928. évfolyamaira is előfizetnek 2 pengő 50 fillér pótdíj befizetése után a Titkári hivatal postán elküldi.**



# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN  
THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

ILOSVAY LAJOS  
BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV  
SZARVASY IMRE

BUGARSZKY ISTVÁN  
VARGA JÓZSEF  
'SIGMOND ELEK

KARLOVSZKY GEYZA  
ZEMPLÉN GÉZA

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1927. NOVEMBER—DECEMBER

XXXIII. ÉVFOLYAM. 11—12. FÜZET

BUDAPEST

KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1928.



## TARTALOM.

	Olda
<i>Urbanek László</i> : A barnaszínű jódoldatokban kimutatható szolvátok összetételéről. (Vége.)	161
—      Über die Zusammensetzung der in den braunen Jodlösungen nachweisbaren Jodsolvaten	164
<i>Millner Tivadar és Török Gábor</i> : A cuprochlorid photochemiai bomlása	164
—      Photochemische Zersetzung des Cuprochlorids	169
<i>Mauthner Nándor</i> : Egy új gallacetophenon szintézise	170
—      Die Synthese eines neuen Gallacetophenons	174
—      Egy új resacetophenon szintézise	175
—      Die Synthese eines neuen Resacetophenons	179
—      Egy új resorcylaldehyd szintézise	179
—      Die Synthese eines neuen Resorcylaldehyds	184
<i>Vavrinecz Gábor</i> : Borostyánkői pseudophit elemzése	185
—      Analyse von Pseudophit	187
<i>Windisch Richárd</i> : Apró közlemények	188
<i>Erdey-Grúz Tibor</i> : Könyvismertetés	189
<i>Plank Jenő</i> : Tudósítás a szakosztály üléseiről	189

Címlap és tartalom a XXXIII. évfolyamhoz.

### Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépeltessék le, lehetőleg a félív egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefelenyomatokat haladéktalanul javítsák ki, de átszővegezés nélkül.

Minden kézírathoz mellékelendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegen nyelvű kivonat.

A szerzők díjtalanul 25 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal, vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefelenyomatok: dr. Plank Jenő műegyetemi m. tanár címére (Budapest, I., Budafoki-út 8. sz., II. em.) küldendők.



## A barnaszínű jódoldatokban kimutatható szolvátok összetételéről.

Irta: *Urbanek László.*

(Közlemény a m. kir. Állatorvosi Főiskola kémiai intézetéből.)

(Vége.)

Ha ezen eltérések okát vizsgáljuk, a leginkább kézenfekvő lehetőség az lenne, hogy az aktív oldószerek asszociációjára gondoljunk, mint a zavar okozójára, miután ezek az aktív oldószerek valamennyien hidroxiltartalmú vegyületek, melyek tehát — mint az Eötvös-törvénytől való eltérésből tudjuk — asszociációra hajlamosak. Ha feltételezzük, hogy csak a nem asszociált oldószermolekulák reagálnak a jóddal, akkor a tömeghatás törvényéből következik, hogy ez az asszociáció a  $K$ -értékek növekedését kellene hogy előidézze az aktív oldószerek koncentrációjának növekedésével, mint ahogy ezt Lányi Kálmán más úton végzett vizsgálatainál észlelte is.<sup>1</sup> Miután némely esetben a  $K$ -értékek csökkenése mutatkozik az aktív oldószerek koncentrációjának növekedésével, egyéb zavaró hatásokra is kell gondolnunk. Ilyen lehetne az, hogy az aktív és inaktív oldószerek egymással asszociálódhatnak. Igaz ugyan, hogy az éter, alkohol és benzol széndiszulfidos oldatainál az ezeken végzett belsőszűrlődásmérések alapján joggal tehető fel, hogy ezen oldószerpárok közt nincsen jelentékenyebb fokú asszociáció,<sup>2</sup> azonban nem szabad felednünk, hogy a spektrálfotométeres vizsgálatoknál oly kisfokú asszociáció is zavarólag hathatott, melyet belsőszűrlődásmérésekkel kimutatni nem lehet. Végül lehetséges, hogy magának a jódnak az asszociációja is zavarólag hathatott, mely asszociáció Szelestey<sup>3</sup> vizsgálatai szerint jogosan feltehető.

Miután a spektrálfotométeres mérések pontossága nem kisebb, mint 2—3% s ez az egyensúlyi állandók értékében 6—8% eltérést is okozhat, nem bocsátkozhattam abba, hogy e feltevéseket vagy ezek egyikét-másikát — mint azt Lányi Kálmán tette — közelebbről megvizsgáljam, illetve a zavaró asszociáció nagyságára következtessek.

Külön kell megemlékezni azokról az eltérésekről, amelyek egyugyanazon oldószerpárnál, *különböző hullámhosszakon* végzett mérésekből számított  $K_n = 1$ -értékek közt fennállanak. Némely esetben ezek az eltérések csekélyek s nem nagyobbak, mint amennyit a kísérleti hibák okozhattak (lásd a 10. táblázat

<sup>1</sup> Bölcsészettudori disszertáció, megjelent a Magy. Chem. Folyóirat ez évi füzetében. Lásd Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chemie, 162, 295 (1927).

<sup>2</sup> Smiles (németre fordította Herzog): Chemische Konstitution u. physikalische Eigenschaften, 99. old. (1914.)

<sup>3</sup> Disszertáció, Magy. Chem. Folyóirat, 33. évf., 13. old. (1927.)



10. táblázat.

Oldószer propilalkoholtartalmú széntetraklorid.

$C_1$	438 $\mu\mu$			519 $\mu\mu$		
	$\delta$	$K_n = 1$	$K_n = 2$	$\delta$	$K_n = 1$	$K_n = 2$
0.2	0.112	1.57	0.31	0.103	1.74	0.34
0.4	0.192	1.67	0.67	0.184	1.77	0.70
0.6	0.260	1.71	1.02	0.266	1.66	0.99
0.8	0.318	1.71	1.36	0.325	1.66	1.32
1.0	0.364	1.74	1.73	0.377	1.65	2.64
Középérték :		1.68	Középérték :		1.69	
2.0	0.505	1.95	3.90	0.857	1.40	2.79
3.0	0.598	2.55	7.58	0.700	1.28	3.84

$C_1$	546 $\mu\mu$			588 $\mu\mu$		
	$\delta$	$K_n = 1$	$K_n = 2$	$\delta$	$K_n = 1$	$K_n = 2$
0.2	0.119	1.47	0.23	0.088	2.07	0.41
0.4	0.208	1.52	0.60	0.192	1.68	0.67
0.6	0.301	1.39	0.83	0.264	1.67	1.00
0.8	0.364	1.40	1.11	0.360	1.42	1.13
1.0	0.422	1.37	1.36	0.416	1.40	1.39
Középérték :		1.43	Középérték :		1.65	
2.0	0.631	1.17	2.33	0.680	0.94	1.87
3.0	0.752	0.99	2.95	0.848	0.54	1.61

11. táblázat.

Oldószer ecetsavtartalmú széntetraklorid.

$C_1$	469 $\mu\mu$			519 $\mu\mu$		
	$\delta$	$K_n = 1$	$K_n = 2$	$\delta$	$K_n = 1$	$K_n = 2$
0.2	0.045	4.21	0.84	0.026	7.45	1.49
0.4	0.083	4.41	1.76	0.050	7.58	3.03
0.6	0.118	4.46	2.67	0.072	7.74	4.64
0.8	0.154	4.40	3.51	0.091	7.93	6.34
1.0	0.186	4.36	4.35	0.111	7.99	7.98
2.0	0.340	3.88	7.74	0.203	7.87	15.71
3.0	0.463	3.47	10.38	0.2.3	7.59	22.73
Középérték :		4.17	Középérték :		7.75	



$C_1$	546 $\mu\mu$			588 $\mu\mu$		
	$\delta$	$K_n = 1$	$K_n = 2$	$\delta$	$K_n = 1$	$K_n = 2$
0.2	0.037	5.17	1.03	0.062	3.00	0.60
0.4	0.066	5.69	2.27	0.109	3.25	1.33
0.6	0.090	6.08	3.64	0.156	3.24	1.93
0.8	0.116	6.09	4.86	0.187	3.46	2.76
1.0	0.140	6.14	6.12	0.211	3.74	3.73
2.0	0.249	6.02	12.01	0.312	4.40	8.77
3.0	0.330	6.08	17.79	0.344	5.72	17.15
Középérték:		5.89		Középérték:		3.83

középértékeit), más esetben azonban jelentékenyek (9. táblázat). Lehetséges, hogy ezeknek a különbségeknek legalább részben ugyanazok a forrásai, mint amelyekből az előzőkben tárgyalt eltérések eredtek. Bizonyosnak látszik azonban annyi, hogy az egyugyanazon oldószerpárra vonatkozó  $K_{n=1}$ -értékek közül azokat tekinthetjük legszabatosabbaknak, melyeket az inaktív oldószerre vonatkozó extinkciómaximum helyén (519  $\mu\mu$ -nél) nyert mérésekből kaptam. Itt számíthatunk leginkább arra, hogy a szolvatálatlan jód koncentrációjának mérése a legszabatosabb. A többi értékeket inkább ellenőrzőül tekinthetjük.

### Összefoglalás.

Vizsgálataim célja az volt, hogy a barnaszínű jódoldatokban jelenlevő úgynevezett szolvátok összetételét megállapítsam.

1. Spektrálfotometeres mérések segítségével kimutattam, hogy a metilalkoholos, propilalkoholos, éteres és ecetsavas jódoldatokban jelenlevő szolvátokat mindig egy-egy molekula oldószer és egy-egy molekula jód képezi.

2. Meghatároztam a szolvátképződés folyamatának egyensúlyi állandóit több hullámhosszúságnál. Ezek közül az említett okoknál fogva az 519  $\mu\mu$  hullámhosszúságra vonatkozó adatokat közlöm, mint legmegbízhatóbbakat:

		Közeg	K	t C°
1. $\text{CH}_3\text{—OH}$	$+ \text{J}_2 \rightleftharpoons (\text{CH}_3\text{—OH})\text{J}_2$ ---	$\text{CS}_2$	2.70	21°—22°
2. $\text{C}_3\text{H}_7\text{—OH}$	$+ \text{J}_2 \rightleftharpoons (\text{C}_3\text{H}_7\text{—OH})\text{J}_2$ ---	$\text{CS}_2$	2.24	18°
3. $\text{C}_3\text{H}_7\text{—OH}$	$+ \text{J}_2 \rightleftharpoons (\text{C}_3\text{H}_7\text{—OH})\text{J}_2$ ---	$\text{CCl}_4$	1.69	24°
4. $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	$+ \text{J}_2 \rightleftharpoons (\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})\text{J}_2$ ---	$\text{CS}_2$	2.35	14°—15°
5. $\text{CH}_3\text{—COOH}$	$+ \text{J}_2 \rightleftharpoons (\text{CH}_3\text{—COOH})\text{J}_2$	$\text{CCl}_4$	7.75	24°—25°

\* \* \*

Kedves kötelességemnek teszek eleget akkor, midőn Groh Gyula főiskolai ny. r. egyetemi magántanár úrnak köszönetet mondok azokért az útbaigazításokért és hasznos tanácsokért, melyekkel munkám közben ellátott.



## Über die Zusammensetzung der in den braunen Jodlösungen nachweisbaren Jodsolvaten.

Diese Arbeit bildet eine Fortsetzung die Versuchen von Frau Radványi M. Dombay. (Zitiert im Text.)

Es wurden zuerst die Absorptionsspektren des in verschiedenen aktiven (braunlösenden) und inaktiven (violettlösenden) Lösungsmitteln gelösten Jods mit einem König-Martens-Grünbaum'schen Spektralphotometer aufgenommen; siehe Tabelle I und Figur 1. Andererseits wurde das Jod in Gemischen je eines aktiven und inaktiven Lösungsmittel gelöst und die Absorptionsspektren ebenfalls aufgenommen; siehe die übrigen Kurven.

Aus den Beobachtungsdaten konnte einerseits festgestellt werden, dass die Jodmoleküle mit je 1 Molekül des aktiven Lösungsmittels Additionsverbindungen bilden, andererseits konnten auch die betreffenden Gleichgewichtskonstanten berechnet werden. Letztere sind für die Media  $\text{CS}_2$  und  $\text{CCl}_4$  in der letzten Tabelle zusammengefasst.

Diese Arbeit wurde auch in der Zeitschr. f. anorg. und allg. Chemie referiert. (Band 162, Seite 287, 1927.)

L. Urbanek.

## A cuprochlorid photochemiai bomlása.

Irták: Millner Tivadar és Török Gábor.

Nedves, vagy vízben szuszpendált cuprochlorid fehér fény hatására szürkés-zöld, majdnem fekete színű lesz; száraz cuprochlorid ellenben változatlan marad. A cuprochloridnak ez a sajátága már régóta ismeretes és azt  $2\text{CuCl} \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{CuCl}_2$  reakcióegyenlettel magyarázzák, mely szerint cuprochloridból megvilágítás hatására finom eloszlású,<sup>1</sup> feketének látszó fémrész és cuprichlorid keletkeznek; ezek azonban sötétben ismét fehér cuprochloriddá alakulnak vissza: azaz a fény által megfeketített cuprochlorid sötétben minden külső hatás nélkül kifehéredik.

Ez a magyarázat nem ad számot arról, hogy miért nem feketedik meg fény hatására a teljesen száraz cuprochlorid és milyen szerepe van a nedvességnek a megvilágítás hatására jelentkező kémiai változásnál. Munkánk ezzel a kérdéssel foglalkozik.

Elsősorban azt vizsgáltuk meg, hogy fehér fénnel való intenzív megvilágításra nem feketedik-e meg a teljesen száraz cuprochlorid.

Széndioxidáramban  $140^\circ$ -on szárított cuprochloridot kémcsőbe forrasztottunk és egy 500 watt fogyasztású ivilámpa fényével világítottuk meg. A kémcsövet üveglencse gyújtópontjába állítva, 20 óráig tartó megvilágítás után sem észleltünk változást.

Hasonló körülmények között levegőn megvilágított cuprochlorid sem feketedett meg.

Igen kisnyomású térben ( $10^{-5}$ — $10^{-6}$  mm Hg) elhelyezett cuprochloridot megvilágítás előtt úgy szárítottunk ki, hogy az edényt fénytől védve, forró vízfürdőbe állítottuk és több óráig evakuáltuk. Az így kiszárított cuprochloridot 25 óráig a leírt módon megvilágítottuk. Feketedést ily módon sem észleltünk.

Fehér fény hatására tehát a száraz cuprochlorid levegőn, széndioxidban vagy vákuumban észlelhető módon nem változik; ez kizárja egyúttal azt a

<sup>1</sup> Benrath: Zeitschr. für wiss. Photogr. u. Photochemie, XIV. (1915) 217.  
— Gröger: Zeitschr. für anorg. Chemie 28. (1901) 154.



feltevést is, hogy a cuprochlorid fény hatására fémrézre és chlorgáza bomlanék. Ha ugyanis az egyik bomlástermék chlorgáz volna, akkor evakuálással és hosszan tartó megvilágítással észlelhetővé válnék a bomlás.

Mint hogy igazolódott, hogy a cuprochlorid photochemiai elválásához víz jelenléte szükséges, megvizsgáltuk, vajjon az oldott cuprochlorid fényérzékeny-e? A vízben kevésbé oldódó cuprochlorid ugyanolyan komplex ionok alakjában található,<sup>1</sup> mint híg sósavas oldatban, azért elsősorban a koncentráltabbban előállítható híg sósavas cuprochlorid-oldat viselkedését vizsgáltuk és azt találtuk, hogy cuprochloriddal telített híg sósavas oldat, órákig tartó megvilágítás hatására sem változik.

Megfigyeltük ezenkívül alkálchlorid-oldatokban komplex alakban oldott cuprochlorid viselkedését is. Cuprochloriddal telített normál káliumchlorid-oldaton sem észleltünk órákig tartó megvilágítás után változást.

Ezek a kísérletek azt mutatják, hogy sem a víz által oldott, sem a más módon vizes oldatba juttatott cuprochloridon megvilágítás hatására maradandó változás nem észlelhető. Tehát a víz szerepét annak oldó hatásában nem kereshetjük.

Gröger<sup>2</sup> kísérletileg igazolta, hogy fény hatására megfeketedett cuprochlorid mérhető mennyiségű fémrezt tartalmaz. A cuprichlorid keletkezését azért tartották igazoltnak, mert Gröger megfigyelése szerint a fény által megfeketített cuprochloridnak híg sósavas oldatában cuprichlorid mutatható ki.

Több kísérletünk arra mutatott, hogy ellentétben eme megfigyeléssel, nem lehet feltételezni oldott cuprichlorid jelenlétét, a fény által megfeketített cuprochloriddal érintkező folyadékokban. Ennek a kérdésnek az eldöntésére a következő kísérleteket végeztük:

Megvizsgáltuk, hogy vizes cuprochloridszuszpenzióban képződik-e a megvilágítás folyamán *oldott* cuprichlorid? Két egyforma edényt szénsaváramban cuprochloridszuszpenzióval töltöttünk meg. Az egyiket hosszasan megvilágítottuk, a másikat állandóan sötétben tartottuk. Mindkét edényből óránként egy cm<sup>3</sup> tiszta folyadékot 4%-os kaliumjodid sósavas oldatába bocsátottunk és megvizsgáltuk, tartalmaz-e cuprichloridot. (Ezen oldatban 1 cm<sup>3</sup> n/1000 cuprichlorid-oldat jól észlelhető jódkiválást okoz.) Azt találtuk, hogy sem a sötétben tartott, sem a megvilágított szuszpenzióban *oldott* cuprichlorid nem mutatható ki, noha a megvilágított szuszpenzió a hosszas megvilágítástól erősen megfeketedett.

Oxigénmentes vízben cuprochloridot szuszpendáltunk és a szuszpenziót üvegedényben leforrasztva, 27 óráig megvilágítottuk. A szuszpenzió ezalatt erősen megfeketedett. Az üvegedényben levő folyadék tisztáját úgy bocsátottuk 4%-os kaliumjodid sósavas oldatába, hogy a leforrasztott csövet a kaliumjodidoldatban bontottuk fel. Oldott cuprichlorid keletkezése így sem volt észlelhető.

Ha tehát vízben szuszpendált cuprochloridot fény hatására megfeketítünk, az oldatba nem kerül cuprichlorid. Ennélfogva a cuprochlorid photochemiai változása nem írható le a szokásos reakcióegyenlettel, hanem olyan magyarázatra van szükség, amely érthetővé teszi a víz szerepét és feltűnteti, hogy fémrézen kívül még milyen reakciótermék keletkezik.

<sup>1</sup> Zeitschr. für anorg. Chemie (1902). 31. l.

<sup>2</sup> Gröger: Zeitschr. für anorg. Chemie 28. (1901.) 154.



Kísérleteink és Gröger<sup>1</sup> azon észlelése, hogy a cuprochlorid hidrolizistermékei képesek cuprichloridot nehezen oldódó bázisos sók alakjában megkötni, oda mutatnak, hogy a cuprochlorid photochemiai változásánál fémréz és cuprichlorid a bomlástermékek; a keletkezett cuprichloridot pedig a cuprochlorid hidrolizistermékei nehezen oldódó bázisos sók alakjában azonnal lekötik. Ezzel érthetővé válik a víz jelenlétének szüksége és az, hogy a cuprichloridot az oldatban nem lehet kimutatni.

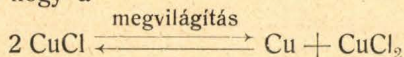
Ezt a magyarázatot következő kísérletek erősítik meg.

Megismételve Gröger<sup>2</sup> kísérleteit, azt találtuk, hogy a hidrolizált cuprochlorid cuprichloridot gyorsan képes megkötni.

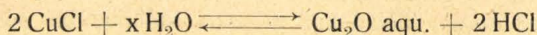
Megfeketített cuprochloridszuszpenzióhoz kevés cuprichloridoldatot adtunk. A megfeketített cuprochloridszemcsék azonnal fehérek lettek, jelezvén, hogy oldott cuprichlorid jelenlétében a fekete reakciótermék nem állandó.

Hosszas (27 óra) megvilágítással megfeketített cuprochloridszuszpenzió szilárd szemcséit sósavas kaliumjodidoldatban feloldva, azonnal élénk jód-kiválás jelentkezett: a megfeketített szemcsék tehát cuprisót tartalmaztak. Ez a cuprisó csak megvilágítás hatására keletkezhett, mert a sötétben tartott cuprochloridszuszpenzió számbevehető cuprisót nem tartalmazott. Ugyanezen szuszpenziókban *oldott* cuprichloridot nem találtunk.

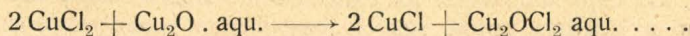
Mindebből arra következtettünk, hogy a cuprochlorid megvilágításánál fémrézen kívül cuprichlorid is keletkezik. Ez a változás azonban csak akkor válik észlelhetővé, ha víz is van jelen, mert akkor a cuprochloridból keletkezett hidrolizistermékek lekötik nem oldódó bázisos sók alakjában a képződő cuprichloridot és így a fémréz felszaporodását, azaz a feketedést lehetővé teszik. Tehát ahhoz, hogy a



reakcióegyenlettel leírt változás lefolyhasson, szükséges, hogy a cuprochlorid hidrolizisterméke, pl.

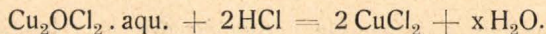


lekösse a cuprichloridot:



nem oldódó bázisos só alakjában.

Ez a reakciósema megmagyarázza a víz szerepét a cuprochlorid photochemiai változásánál, egyúttal érthetővé teszi azt is, hogy miért észlelt Gröger<sup>3</sup> megfeketített cuprochloridnak sósavas vízzel való mosásánál a mosóvízben oldott cuprichloridot. A mosóvíz sósavtartalma visszaalakította a hidrolizistermékek nagy részét és feloldotta a cuprirezt tartalmazó bázisos sót. Pl.



Az így keletkezett cuprichlorid azután oldatba jutott. Egyúttal érthetővé válik az a jelenség is, amit Gopal Singh<sup>4</sup> említ, hogy minden savra van egy meghatározott koncentráció, amely éppen megakadályozza a cupro-

<sup>1</sup> Gröger: Zeitschr. für anorg. Chemie 28. (1901.) 154.

<sup>2</sup> Gröger: Zeitschr. für anorg. Chemie 28. (1901.) 154.

<sup>3</sup> Gröger: Zeitschr. für anorg. Chemie 28. (1901.) 154.

<sup>4</sup> Journ. Chem. Soc. London. 121. 782—85. (1922.)



chlorid fénykozta feketedését. Ez igen valószínűen az a savkoncentráció lesz, amely a cuprochlorid hidrolizisét megakadályozza.

Ezek után megvizsgáltuk, hogy a cuprochlorid photochemiai változásának ilyen értelmezése megmagyarázza-e a fény által megfeketített cuprochloridnak sötétben való kifehéredését. A vázolt reakciósema közvetlenül nem magyarázza ezt a jelenséget, mert nem tüntet fel (a sötétben esetleg hatékony) oldott cuprichloridot. Erre vonatkozó vizsgálataink azt mutatják, hogy oxigéntől gondosan elzárt, megfeketített cuprochlorid hónapokig sem fehéredett ki fénytől óvott helyen.

A cuprochlorid megvilágításakor észlelhető változás sötétben nem folyik le önként ellenkező irányban; nincs is ok annak feltevésére, hogy a megvilágításkor keletkezett bázisos sóból sötétben cuprichlorid szabadulhasson fel és így a feketedést okozó fémréz cuprochloriddá alakuljon.

Valószínű, hogy mindazok, kik sötétben való kifehéredést észleltek, nem zárták el levegőtől a reakcióteret és az oxigén hatására keletkező fölös cuprichlorid okozta a kifehéredést. Ezt olyan kísérletekkel igazoltuk, melyeknél a megfeketedett szuszpenzió fölött lévő oldathoz levegő juthatott; ilyenkor a leülepedett szuszpenzióknak a folyadék tisztájával érintkező felülete lassanként kifehéredett, míg mélyebben fekvő részei hosszabb ideig sötétek maradtak.

Gopal Singh<sup>1</sup> azon feltevését, hogy a cuprochlorid photochemiai változása a cuprochloridhidrát phototropiája volna, kísérleteink nem igazolják.

Annak ellenőrzésére, hogy a cuprochlorid photochemiai változásánál a víz jelenléte szükséges-e, megvizsgáltuk tiszta vízmentes benzolban és szintetikus abszolút metilalkoholban száraz cuprochlorid viselkedését. A szuszpenziókon szárított és tisztított szénsavat hajva keresztül és azokat hosszasan megvilágítva, semmiféle változást sem észleltünk.

Ha helyes az a feltevés, hogy a cuprochlorid hidrolizisének termékei azért teszik lehetővé a cuprochlorid photochemiai változását, mert megkötik a cuprichloridot, akkor valószínű, hogy más, a cuprichloridot eltávolító reagenssel is észlelhetünk fénykozta feketedést, anélkül, hogy hidrolizisre szükség lenne.

Ennek megvizsgálására szintetikus abszolút metilalkoholban telítésig stannochloridot oldottunk és szénsaváram áthajtása közben száraz cuprochloridot szuszpendáltunk benne. Azután még néhány stannochloridkristályt téve a szuszpenzióhoz, az egészet lezártuk és megvilágítottuk. A megvilágítás hatására feketedés különösen azokon a helyeken mutatkozott, ahol nagy volt az oldat stannochloridkoncentrációja.

A cuprochlorid tehát vízmentes közegben is megfeketedik megvilágítás hatására, ha a fény hatására keletkező cuprichlorid eltávolításáról gondoskodunk. Eszerint a cuprochlorid és nem annak valamely hidrátja vagy hidrolizisterméke fényérzékeny; valószínű tehát, hogy a fénykozta primér chemiai változás fémréz és cuprichlorid keletkezésével jár.

Néhány tájékozódó kísérlettel megvizsgáltuk azt is, hogy milyen hullámhosszú fényre érzékenyebb a cuprochlorid. Azonosan előkészített cuprochloridszuszenziókat Goerz-féle színszűrők segítségével vörös fényvel világítottunk meg, melynek hullámhossza túlnyomó részben 644  $\mu\mu$  volt, azután kék fényvel, melynek hullámhossza főként 480—405  $\mu\mu$ ; végül egyes szuszpenziókat közvetlenül kvarchiganylámpa fényével világítottunk meg.

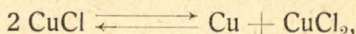
<sup>1</sup> Journ. Chem. Soc. London. 121. 782—85. (1922.)



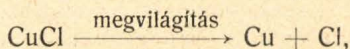
A kísérletek azt mutatták, hogy főleg az ibolyafény és ultraibolyafény iránt érzékeny a nedves cuprochlorid. A látható fény más hullámhosszterületei nem idéztek elő észlelhető változást. Eszerint a nedves cuprochlorid bontásához legalább annyi energia szükséges molekulánként, mint amennyit az ibolyafény egy-egy kvantuma képvisel. Azaz pl. 4000 Å. hullámhosszú fénnel számolva, körülbelül 71 Kal. gramm-molekulánként.

Megvizsgálhatjuk, hogy a cuprochloridbomlásnak fent leírt reakció-sémája nem tételez-e fel gramm-molekulánként 71 Kal.-tól lényegesen eltérő primér energiaszükségletet? Ezeket a számításokat csak közelítően végezhetjük, mert a szükséges adatok kellő pontossággal nem ismeretesek.

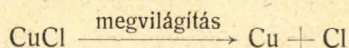
Ha úgy tekintjük a primér chemiai folyamatot,



hogy az egy molekula cuprochlorid disszociációja folytán jön létre



vagyis hogy a cuprichlorid egy következő (független) reakciózakaszban képződik, akkor úgy számolhatunk, hogy a



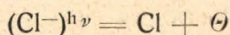
folyamat szabja meg a cuprochlorid photochemiai megbontásához szükséges energiát. Egy gramm-molekula cuprochloridnak fémrézre és chloratomokra való disszociálásához szükséges munkát kiszámíthatjuk a cuprochlorid képződés-hőjéből és a chlorgáz disszociációs energiájából.

$$D_{\text{CuCl}} \rightarrow \text{Cu} + \text{Cl} = Q_{\text{CuCl}} \rightarrow \text{Cu} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 + \frac{1}{2} (D_{\text{Cl}_2} \rightarrow \text{Cl} + \text{Cl}) = 64 \text{ Kal./g-mol.}$$

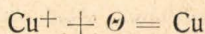
Amint látjuk, ez az energiaérték 71 Kal. közelében van. Tekintettel arra, hogy szilárd testben lefolyó reakcióról van szó, a feltételezett primér reakció nem áll ellentétben a cuprochlorid tapasztalt „színérzékenységgel“.

Ha — azon hasonlatosság alapján, amely az ezüsthaloidok és a cuprochlorid szerkezete és viselkedése között észlelhető — feltesszük, hogy miként az ezüsthaloidok fényabszorpcióját elsősorban nem a kristályrácsban helyet foglaló  $\text{Ag}^+$ -ionok, hanem a (deformált) halogenionok szabják meg, azonképen a cuprochloridnál is a chlorion az, amely a tulajdonképeni primér abszorpciós folyamatban résztvesz, akkor a cuprochlorid változását a következő lépésekben képzelhetjük:

1. a chlorion kvantumenergiát vesz föl és az így keletkezett nagy energiatartalmú chlorionból egy elektron szabadabbá válik:



2. ez semlegesít egy réziont:



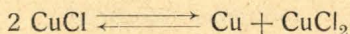
azaz fényabszorpció útján egy chlorionból atomos chlor (majd cuprichlorid) és egy szabad elektron keletkezik, amely semlegesít egy réziont és így fémrézképződést vált ki. Ezt a reakciómechanizmust először Eggert és Noddack<sup>1</sup> állították fel az AgBr photochemiai viselkedésének magyarázására. Ilyen reakciómechanizmus mellett primér energiaszükségletnek a

<sup>1</sup> Zeitschr. f. Elektrochemie 32. 500. (1926.) — Naturwiss. 15. 57. (1927.)



chlorion elektronjának leszakításához szükséges munkát tekinthetjük. Ezt (miután kristályrácsban elhelyezkedő chlorionról van szó) nem ismerjük, annyit azonban tudunk, hogy kisebb, mint a chloratom elektronaffinitása, de nem tér el tőle nagy mértékben. Kisebb tehát (pro gramm-atom chlor) mint 96 Kal. Azaz feltételezhető, hogy 64·4 Kal.-tól nem tér el túlságosan. A primér reakciónak ilyen részletezése sem áll tehát ellentétben a cuprochlorid tapasztalt „színérzékenységével“.

Ezeket a fejtegetéseket nem tekinthetjük a más úton valószínűvé tett reakcióséma bizonyítékainak, csupán annyit következtethetünk belőlük, hogy a feltételezett



primér chemiai folyamat nem áll ellentétben azzal a tapasztalattal, hogy a nedves cuprochlorid főképen csak ibolya- és ultraibolyafényre érzékeny.

A cuprochlorid fehér fény által előidézett változását (feketedését) összefoglalóan a következőképen írhatjuk le:

Ha cuprochloridot fehér fény ér, akkor főképen az abban foglalt ibolya- és ultraibolyafény abszorpciójának hatására fémréz és cuprichlorid keletkezik. Száraz cuprochloridban ezek rövidesen cuprochloriddá alakulnak vissza és így száraz cuprochloridon nem idéz elő maradandó változást a megvilágítás. A nedves cuprochloridszemcsék felületét azonban olyan hidrolizis termék borítja, mely a fény hatására keletkező cuprichloridot nem oldódó bázisos só alakjában leköti, és így megakadályozza, hogy a szemcséken finom eloszlásban (feketén) kiváló fémréz ismét cuprochloriddá alakuljon. A cuprochlorid photochemiai bomlásánál a víz szerepe ezek szerint az, hogy megakadályozza a bomlástermékek visszaalakulását s így láthatóvá teszi a jelenséget.

\* \* \*

Ez a dolgozat a Kir. József-Műegyetem elektrochemiai tanszékének laboratóriumában a Természettudományi Kutató Alap anyagi támogatásával Szarvasy Imre tanár úr vezetése mellett készült.

### Photochemische Zersetzung des Cuprochlorids.

(Mitteilung aus dem Elektrochemischen Laboratorium der k. ung. Technischen Hochschule, Budapest, mit Unterstützung des Ungarischen Naturwissenschaftlichen Forschungs-Fonds.)

Es ist bekannt, dass sich feuchtes Cuprochlorid im Lichte grau-grün verfärbt, im trockenen Zustande aber unverändert bleibt. Nach Gröger soll die Farbänderung durch Zersetzung des Cuprochlorids hervorgerufen werden, indem metallisches Kupfer und Cuprichlorid entsteht. Diese Annahme ist nicht ganz exakt, da die Gegenwart des Wassers ganz ausser Acht gelassen wurde.

Um näheren Aufschluss zu bekommen, wurden Versuche mit feuchtem und trockenem Cuprochlorid angestellt, teilweise im Vacuum, im indifferentem Gasstrome, mit in organischen Lösungsmitteln suspendiertem Stoffe, unter Zugabe von Stannochlorid, mit Lichtquellen von verschiedener Wellenlänge usw.

Als Resultat der Versuche ergab sich, dass wenn Cuprochlorid mit weissem Lichte bestrahlt wird, bildet sich auf Einwirkung der violetten und ultravioletten, Strahlen metallisches Kupfer und Cuprichlorid. Wenn das Cuprichlorid trocken ist ist die Veränderung nicht anhaltend, weil das durch Bestrahlung gebildete Cupri-



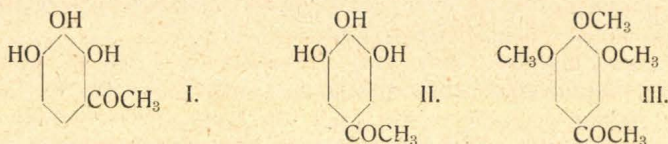
chlorid wieder in Cuprochlorid übergeht. Im feuchten Zustande überzieht die Oberfläche der Cuprochlorid-Körner ein Hydrolyseprodukt, welches, das durch Belichtung gebildete Cuprichlorid in Form eines basischen Salzes bindet und mithin die Zurückwandlung des ausgeschieden fein verteilten metallischen Kupfers zu Cuprochlorid verhindert. Bei der photochemischen Zersetzung verhindert mithin die Feuchtigkeit die Rückbildung und die Umwandlung bleibt sichtbar.

Th. Millner und G. Török.

## Egy új gallacetophenon szintézise.<sup>1</sup>

Mauthner Nándor-tól.

A pyrogallolból az elmélet szerint két isomer monomethylketon származtatható le, amelyek közül eddig csak egy ismeretes, a Nencki és Sieber<sup>2</sup> által felfedezett (I.) gallacetophenon, amely jégecetnek és zinkchloridnak pyrogallolra való együttes behatásakor képződik. Az irodalomban több



kísérlettel találkozunk, amelyek az isomer (II.) vegyület szintézisét célozzák, de ezek nem vezettek eredményre. Így legutoljára 1908-ban Fischer Emil a német vegyészeti társaság közlönyében közzétette,<sup>3</sup> hogy sikerült e vegyület szintézise tricarboxymethoxygalloylchloridnak és higanydimethylnek egymásra hatásakor. Rövid idővel ezután<sup>4</sup> ugyanezen kutató e vegyület szintézisét nem tudta beigazolni, mert a reakciónál keletkező vegyület ugyan a gallacetophenon százalékos összetételét mutatja, de egész más szerkezettel bír. Előző<sup>5</sup> e vegyületcsoportban végzett vizsgálataim folytatásaképpen most sikerült e régóta sikertelenül keresett vegyületet szintézissel létesítenem. Kiindulási anyag gyanánt az általam már régebben<sup>6</sup> a trimethylgallussav-methylester és ecetester egymással való kondenzációjakor előálló ketonsav és e reakciótermék ketonra való bomlásakor keletkező trimethylgallacetophenont (III.) választottam. A három methylgyöknek e vegyületből való leválasztása igen nagy kísérleti nehézségekbe ütközött, mert a legkülönbözőbb módszerek szerint végzett kísérleteknél csak bomlási termékeket nyertem. Végre meglepő jó eredménnyel sikerült e vegyületet elő állítani, úgy hogy a chlorbenzolban oldott aetherre aluminiumchlorid hatott. Mivelhogy Jacobsen, Annschütz, Schroeter és újabban v. Auwers<sup>7</sup> vizsgálatai alapján tudjuk, hogy aluminiumchloriddal végzett reakciónál intramolekuláris atomáthelyezkedések léphetnek fel, így azzal a lehetőséggel

<sup>1</sup> A budapesti Pázmány-Péter tud.-egyetem II. sz. kémiai intézetében készült dolgozat. Szerző előadta kémiai szakosztály 1927. évi október hó 25-én tartott 222. ülésén.

<sup>2</sup> Journ. für prakt. Chemie (2) 23, 151, 538 (1881).

<sup>3</sup> Ber. 42, 228 (1909).

<sup>4</sup> Ber. 42, 1016 (1909).

<sup>5</sup> Annalen 359, 273 (1913).

<sup>6</sup> Journ. prakt. Chemie 82, 275 (1910).

<sup>7</sup> Annalen 447, 162 (1926).



is kell számolni, hogy reakció közben az oldallánc eltolódik. A vegyület szerkezetének megállapítása céljából a vegyületet lúgos közegben hidrogénáramban dimethylsulfattal methiláltam és így az általam már régebben szintézis útján előállított 3,4,5-trimethoxyphenyl-1-methylketont<sup>1</sup> nyertem. E kísérlet által az új gallacetophenon szerkezetét mint 3,4,5-trioxyphenyl-1-methylketont állapítottuk meg. Az oxyketonból előállított triacetyl-származékot alkoholos oldatban kaliumacetattal A. G. Perkin<sup>2</sup> módszere szerint hidrogénáramban elszappanosítva egy praeparatumot nyertem, mely összes tulajdonságaiban azonosnak bizonyult a kiindulási anyaggal.

### Kísérleti rész.

#### 3,4,5-trioxyphenyl-1-methylketon.

A fentebbi vegyület előállításához szükséges trimethylgallussavat előírásom<sup>3</sup> szerint állítottam elő. A trimethylgallussavmethylesterből ecetsav-aethylesterrel, fémes natrium jelenlétében való kondenzáció útján előző adataim<sup>4</sup> szerint a 3,4,5-trimethoxybenzoylacetetert nyertem. A reakciónál alkalmazunk: 65·2 g trimethylgallussavmethylestert, 30 g ecetsavas aethylt és 8 g fonállá sajtolt fémes natriumot. A ketonsavból hígított kénsavval való hevítéskor<sup>5</sup> 16 g tiszta 3,4,5-trimethoxyphenyl-1-methylketont nyerünk.

3 g 3,4,5-trimethylgallacetophenont 30 cm<sup>3</sup> jól kiszáritott és desztillált chlorbenzolban oldottam, hozzáadtam 20 g finomra porított vízmentes aluminiumchloridot és egy óra hosszat visszafolyó hűtővel (a cső belső átmérőjének legalább 12 mm-nek kell lenni, nehogy a kiszublimáló aluminiumchlorid a csövet eldugaszolja) hevítettem. A reakcióelegy kihülése után a lombik tartalmát jégre öntöttem, tömény sósavval megsavanyítottam és 1½ órai vízgőzdesztillációval a chlorbenzolt átdesztilláltam. A kihült folyadékot kevés gyantászerű anyagok eltávolítása végett megszűrtem és aetherrel kivontam. A vízmentes natriumsulfattal kiszáritott aetheres oldatból az oldószer lepárlása után visszamarad az oxyketon. Némely esetben, amidőn a jégre öntött reakcióelegyet éjjelen át állni hagytam, másnap az oldatból az oxyketon részben hosszú tűkben vált ki, amelyeket az oldattól szűréssel elkülönítettem, az anyalúgból külön vízgőzdesztillációval eltávolítottam a chlorbenzolt és mint fentebb, az oxyketont aetherrel kivontam. A nyersterméket ezután ecetesterben feloldva, csontszénnel színtelenítettem és óvatosan ligroinnel elegyítettem. A vegyület így 184—185 C°-on olvad. Termelés 1·7 g. A vegyületet további tisztítása céljából kevés vízből átkristályosítottam, miközben csontszénnel színtelenítettem és az oldatot jeges vízbe helyeztem. A keton színtelen tűkben válik ki, amelyek 187—188 C°-on olvadnak. A legtöbb célra a 184—185 C°-on olvadó praeparatumot használtam, mert ez is már egyező analízis eredményeket szolgáltat és a vízből való kristályosítás sok veszteséggel jár.

20·785 mg anyag adott:

43·320 mg CO<sub>2</sub> és 8·930 mg H<sub>2</sub>O-t.

<sup>1</sup> Loc. cit.

<sup>2</sup> Loc. 81, 218 (1902).

<sup>3</sup> Organic Synthesis. Vol. 6. New-York 1926.

<sup>4</sup> F. Mauthner: Journ. für prakt. Chemie 112, 270 (1926).

<sup>5</sup> F. Mauthner: Journ. für prakt. Chemie 82, 275 (1910).



20·080 mg anyag adott:

41·930 mg  $\text{CO}_2$  és 8·870 mg  $\text{H}_2\text{O}$ -t.

A  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$  képlet alapján a számított értékek:

$\text{C} = 57·14\%$ ,  $\text{H} = 4·76\%$ .

Kísérletileg talált értékek:

$\text{C} = 56·91\%$ ,  $\text{H} = 4·77\%$ ,  $\text{C} = 56·92\%$ ,  $\text{H} = 4·97\%$ .

Az új gallecetophenon nehezen oldódik benzolban, ligroinban és petroleumaetherben a vegyület oldhatatlan. A termék könnyen oldódik aetherben, alkoholban, acetonban és jégecetben. A vegyület alkoholos oldatát vaschlorid kék színűre festi. Az oxyketon vizes oldatával vaschlorid zöld színreakciót ad. Gelatin oldat a keton vizes oldatát nem csapja ki. Ha a ketont összekeverjük a Nencki és Sieber-féle gallacetophenonnal és az olvadás pontját meghatározzuk, úgy a keverék igen nagy depressziót mutat.

A p. nitrophenylhidrazon előállítására 1 g ketont feloldunk 20  $\text{cm}^3$  50%-os ecetsavban és a meleg oldathoz 1 g p. nitrophenylhidrazin ecetsavas (20  $\text{cm}^3$  50%-os) oldatát elegyítjük. Rövid idő múlva a vörösszínű hidrazon kiválik és a további tisztítás céljából 50%-os ecetsavból kristályosítjuk át. A vegyület 260  $^\circ\text{C}$ -ig hevítve nem olvad meg, hanem elszenesedik. A nitrophenylhidrazon könnyen oldódik alkoholban, acetonban és jégecetben. A vegyület benzolban igen nehezen oldódik.

7·110 mg anyag adott:

0·90  $\text{cm}^3$  nitrogént (715 mm 18  $^\circ\text{C}$ ).

A  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_3$  képlet alapján a számított érték:

$\text{N} = 13·86\%$ .

Kísérletileg talált érték:

$\text{N} = 13·67\%$ .

A semmicarbazon a következőképpen állítjuk elő: 1 g ketont feloldunk 30  $\text{cm}^3$  vízben, közönséges hőmérsékletre hűtjük le, 1 g semmicarbazidchlorhidratot és 1·4 g natriumacetatot adunk hozzá. Hétórás állás után a semmicarbazon majdnem teljesen kiváltott; ezt leszűrjük és további tisztítás céljából kevés alkoholban oldva, csontszénnel színtelenítünk és jeges vízbe állítva kristályosítjuk. A semmicarbazon színtelen tüket képez, amelyek 216—217  $^\circ\text{C}$ -on olvadnak. A vegyület könnyen oldódik alkoholban, aetherben és ecetesterben majdnem oldhatatlan.

5·329 mg anyag adott:

0·915  $\text{cm}^3$  nitrogént (720 mm, 19  $^\circ\text{C}$ ).

A  $\text{C}_2\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2$  képlet alapján a számított érték:

$\text{N} = 18·66\%$ .

Kísérletileg talált értékek:

$\text{N} = 18·75\%$ .



**A 3,4,5-trioxyphenyl-1-methylketon methylálása, 3,4,5-trimethoxyphenyl-1-methylketonná.**

1 g gallacetophenont visszafolyó hűtővel felszerelt lombikban 10 cm<sup>3</sup> vízben feloldjuk és gyors hidrogénárammal a levegőt a lombikból kiszorítjuk. Ezután 40 cm<sup>3</sup> 10<sup>0</sup>/o-os nátronlúgot és 5 cm<sup>3</sup> dimethylsulfatot csepegtetünk hozzá. A reakcióelegyet 30 percig közönséges hőmérsékleten erősen rázzuk, majd forralásig hevítjük. Ezután a lombikot lehűtjük szobahőmérsékletre, még egyszer 30 cm<sup>3</sup> 10<sup>0</sup>/o-os nátronlúgot, 3 cm<sup>3</sup> dimethylsulfatot adunk hozzá, 15 percig szobahőmérsékleten rázzuk és ezután negyedóra hosszat hevítjük. A hidrogénáramban kihűlt reakcióelegyet aetherrel kivonjuk és az oldószer lepárlása után visszamarad a keton. Az így előállított vegyület összes tulajdonságaiban azonosnak bizonyult az általam már előzőleg<sup>1</sup> előállított 3,4,5-trimethoxyphenyl-1-methylketonnal. A vegyület azonosítása céljából a keton ecetsavas oldatához p. nitrophenylhidrazin ecetsavas oldatát elegyítettem, amikor a hidrazon kiválik. Az alkoholból átkristályosított vegyület előző adataimmal egyezően 195—196 C<sup>0</sup>-on olvadt. Még birtokomban volt egy tizenhat év előtt előállított praeparatum és a két praeparatum keveréke az olvadáspont-meghatározáskor nem mutatott depressziót.

5·900 mg anyag adott:

0·665 cm<sup>3</sup> nitrogént (716 mm, 16 C<sup>0</sup>).

A C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub> képlet alapján a számított érték:

$$N = 12·17\%$$

Kísérletileg talált érték:

$$N = 12·37\%$$

Az aetherrel kivont lúgos oldatban még részlegesen methylált termékek voltak, amelyek a levegő oxidáló hatása iránt már kevésbé voltak érzékenyek és ezeket az alábbi módon még egyszer methyláltam őket. A lúgos oldatot megsavanyítottam, aetherrel kivontam és az aethert ledesztilláltam. A visszamaradó terméket 100 cm<sup>3</sup> 10<sup>0</sup>/o-os nátronlúggal és 10 cm<sup>3</sup> dimethylsulfattal 20 percig közönséges hőmérsékleten ráztam, majd félóráig visszafolyó hűtővel hevítettem. Az aetherrel kivont oldatból egy ketont nyertem, amelyből p. nitrophenylhidrazinnal a 3,4,5-trimethoxyphenyl-1-methylketon hidrazonja képződik.

**Triacetyl 3,4,5-trioxyphenyl-1-methylketon.**

1 g ketont 20 cm<sup>3</sup> jégcetben oldva, 5 cm<sup>3</sup> acetylchloriddal elegyítettem és egy óra hosszat visszafolyó hűtővel hevítettem. A reakcióelegyet ezután jégre öntöttem és sok vízzel elegyítettem. A kivált acetylszármazékot leszűrtem, vízzel kimostam és agyagtányéron szárítottam. A terméket végül körülbelül ötszázszoros mennyiségű ligroinból átkristályosítottam, miközben csontszénnel színtelenítettem.

20,790 mg anyag adott:

43·640 mg CO<sub>2</sub> és 9·310 mg H<sub>2</sub>O-t.

<sup>1</sup> Loc. cit.



A  $C_{14}O_7H_{14}$  képlet alapján a számított értékek:

$$C = 57.14\%, H = 4.76\%.$$

Kísérletileg talált értékek:

$$C = 57.14\%, H = 4.97\%.$$

A vegyület szintelen tüket képez, amelyek 111—112  $C^0$ -on olvadnak. Az acetylszármazék könnyen oldódik benzolban, alkoholban és jégecetben. A termék nehezen oldódik hideg ligroinban, könnyebben melegben.

A triacetyl 3,4,5-trioxyphenyl-1-methylketont a következő módon szap-panosíthatjuk el 3,4,5-trioxyphenyl-1-methylketonná:

1 g acetylszármazékot 30  $cm^3$  alkoholban oldunk, 2.5 g kalium-acetátot adunk hozzá és visszafolyó hűtővel  $2\frac{1}{2}$  óráig hevítjük. Ezután a reakcióelegyet hidrogénáramban hagyjuk kihűlni, 14  $cm^3$   $2 \times n.$  kénsavval elegyítjük, a kivált kaliumsulfatról leszűrjük és alkohollal kimossuk. A szűrletet vacuumban 40  $C^0$  hőmérsékleten szárazra bepároljuk. A visszamaradó terméket előbb ecetesterből és ligroinból kristályosítjuk át, miközben csontszénnel szintelenítünk. A vegyületet ezután kevés vízben oldjuk, csontszénnel szintelenítjük és az oldatot jeges vízbe helyezzük. A kiváló kristályok 187—188  $C^0$ -on olvadnak.

20.240 mg anyag adott:

$$42.495 \text{ mg } CO_2 \text{ és } 9.280 \text{ mg } H_2O\text{-t.}$$

A  $C_8H_8O_4$  képlet alapján a számított értékek:

$$C = 57.14\%, H = 4.76\%.$$

Kísérletileg talált értékek:

$$C = 57.25\%, H = 5.09\%.$$

Ha a terméket 3,4,5-trioxyphenyl-1-methylketonnal összekeverjük, úgy az olvadáspontmeghatározásnál depresszió nem lép fel.

E vizsgálatot folytatom.

### Die Synthese eines neuen Gallacetophenons.

Von dem Pyrogallol theoretisch sich ableitenden zwei isomeren Monomethylketonen ist bisher nur eines bekannt, das von Nencki und Sieber<sup>1</sup> entdeckte, durch Einwirkung von Eisessig und Chlorzink auf Pyrogallol, entstehende Gallacetophenon. In der Literatur sind verschiedene Versuche beschrieben zur Synthese der isomeren Verbindung, die jedoch nicht zum gewünschten Ziel führten. So hatte zuletzt im Jahre 1908 Emil Fischer in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft<sup>2</sup> die Synthese dieser Verbindung durch Einwirkung von Tricarbmethoxygalloylchlorid auf Quecksilberdimethyl angekündigt. Kurze Zeit darauf<sup>3</sup> konnte derselbe Forscher diese Synthese nicht bestätigen, denn die bei dieser Reaktion entstandene Verbindung besass zwar die perzentuelle Zusammensetzung eines Gallacetophenons, jedoch eine ganz andere Konstitution. Frühere, in dieser Gruppe von Verbindungen durchgeführte Untersuchungen<sup>4</sup> führten mich jetzt zur Synthese dieser lange vergeblich gesuchten Verbindung. Als Ausgangskörper wählte ich das schon

<sup>1</sup> Journ. für prakt. Chemie (2) 23, 151, 538 (1881).

<sup>2</sup> Ber. 42, 228 (1909).

<sup>3</sup> Ber. 42, 1016 (1909).

<sup>4</sup> Annalen 395, 273 (1913).



früher von mir<sup>1</sup> durch Kondensation von Trimethylgallussäuremethylester und Essigesther und darauffolgender Ketonspaltung entstehende Trimethylgallacetophenon. Die Abspaltung der drei Methylgruppen bereitete anfangs sehr grosse experimentelle Schwierigkeiten, da nach den verschiedensten Methoden nur Zersetzungsprodukte erhalten wurden. Schliesslich gelang die Durchführung der Reaktion mit überraschend günstigem Resultat durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf den in Chlorbenzol gelösten Äther. Da nach früheren Untersuchungen von Jakobsen, Anschütz, Schroeter und neuerdings von v. Anwers<sup>2</sup> bei Aluminiumchloridreaktionen öfters Umlagerungen beobachtet wurden, so musste bei der obigen Reaktion auch eventuell mit einer Verschiebung der Seitenkette gerechnet werden. Zum Konstitutionsnachweis wurde deshalb die Verbindung in alkalischer Lösung im Wasserstoffstrome mit Dimethylsulfat erschöpfend methyliert und so das früher auf eindeutiger Weise von mir synthetisch gewonnene 3,4,5-Trimethoxyphenyl-1-methylketon<sup>3</sup> erhalten. Hiernach ist die Konstitution des neuen Gallacetophenons mit Sicherheit als 3,4,5-Trioxphenyl-1-methylketon erwiesen. Aus dem Oxyketon dargestellte Triacetilderivat gab bei der Verseifung in alkoholischer Lösung mit Kaliumacetat nach der Methode von A. G. Perkin<sup>4</sup> im Wasserstoffstrome ein Präparat, das mit dem Ausgangsmaterial identisch befunden wurde.

Erschienen im Journ. für prakt. Chemie 115, 138 (1927). *F. Mauthner.*

<sup>1</sup> Journ. für prakt. Chemie 82, 275 (1910).

<sup>2</sup> v. Anwers: Bundesmann und Wieners Annalen 447, 162 (1926).

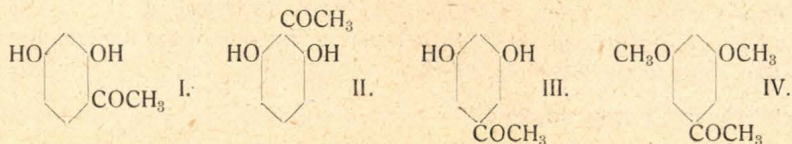
<sup>3</sup> Loc. cit.

<sup>4</sup> Loc. 81, 218 (1902).

## Egy új resacetophenon szintézise.<sup>1</sup>

*Mauthner Nándor-tól.*

A resorcinból három isomer monomethylketon származtatható le, amelyek közül eddig csak két vegyület ismeretes. Nencki és Sieber<sup>2</sup> az (I.) asszimmetriás vegyületet lelték fel jégecetnek és zinkchloridnak resorcinra való behatásakor. Acetylchloridból és resorcindiaethylesterből a Friedel-és Crafts-féle szintézis szerint mint mellékterméket nyerték Claus és Huth<sup>3</sup> a vicinális derivátumot (II.). Ismeretlen eddig a szimmetriás származék (III.). E vegyület szintézise nagy érdekel bir több természetes anyag



szerkezetével való összefüggése miatt és ez okból megkíséreltem e vegyület szintézisét. Ez sikerült is a röviddel ezelőtt előállított új gallacetophenon szintézisének kidolgozott<sup>4</sup> eljárás szerint. Kiindulási anyag gyanánt a meta-dimethoxyphenylmethylketont választottam (IV.), amely vegyületet már előzőleg<sup>5</sup> a 3,5-dimethoxybenzoesavesternek és ecetesternek fémes natrium jelenlétében való kondenzációjakor előálló 3,5-metadimethoxybenzoylecetester

<sup>1</sup> A budapesti Pázmány Péter tud.-egyetem II. sz. kémiai intézetében készült dolgozat. Szerző előadta a kémiai szakosztály 1927. évi október hó 25-én tartott 222. ülésén.

<sup>2</sup> Journ. für prakt. Chemie (2), 23, 147, 537 (1881).

<sup>3</sup> Journ. für prakt. Chemie (2), 52, 39 (1896).

<sup>4</sup> Journ. für prakt. Chem. (2), 115, 1 (1926.)

<sup>5</sup> Journal für prakt. Chemie (2), 107 (1923).



ketonra való bontásakor nyertem. Az alkylgyökök lehasítását igen jó eredménnyel aluminiumchlorid segítségével eszközöljük a chlorbenzolban oldott aetherrel. Az oxyketon szerkezetét azáltal bizonyítottam, hogy a vegyület lúgos közegben dimethylszulfáttal methyláltam, miáltal már az általam előzőleg egységes úton előállított<sup>1</sup> 3,5-dimethoxyphenyl-1-methylketont nyertem. Így az új resacetophenon szerkezetét bizonyossággal mint 3,5-dioxyphenyl-1-methylketont állapítottam meg. E resacetophenonból acethylchlorid segítségével előállított acethylszármazék hidrogénáramban alkoholos kaliumacetat segítségével elszappanosítható és az így keletkező termék összes tulajdonságaiban azonosnak bizonyult a kiindulási anyaggal.

### Kísérleti rész.

#### 3,5-Dioxyphenyl-1-methylketon.

A fentebbi vegyület előállításához szükséges metadimethoxybenzoesavat előírásom szerint<sup>2</sup> állítottam elő és methylesterjévé alakítottam át. 62·7 g metadimethoxybenzoesavból, 29 g ecetsavas methylból és 7·7 g natriumból 8 órai hevítés által előző adataim<sup>3</sup> szerint állítottam elő a metadimethoxybenzoylectestet. A ketonsavból híg kénsavval való hevítéskor 18·7 g metadimethoxyphenylmethylketont nyertem.

3 g aethert feloldottam 30 cm<sup>3</sup> száraz chlorbenzolban. 10 g finomra porított vízmentes aluminiumchloridot adtam hozzá és 1 óra hosszat visszafolyó hűtővel hevítettem. A reakcióelegyet kihűlés után jégre öntve, tömény sósavval megsavanyítottam és 1 1/2 órát tartó vízgőzdesztillációval a chlorbenzolt eltávolítottam. Az oldatot kihűlés után a kevés gyantás anyagról leszűrtem és aetherrel többször kioldottam. A natriumszulfáttal szárított oldatból az aether lepárlása után visszamarad az oxyketon. A nyers terméket ezután ecetsavaethylesterben oldottam, csontszénnel színtelenítettem és ligroinnal óvatosan elegyítettem. Termelés 1·8 g. A terméket további tisztítása céljából kevés melegvízben oldottam és csontszénnel való színtelenítés után jegesvízbe állítottam. Mégegyszer átkristályosítás után a vegyület teljesen színtelen tükben válik ki, amelyek 147—148 C°-on olvadnak. A Nencki- és Sieber-féle resacetophenonnal összekeverve, az olvadáspontmeghatározásánál igen nagy depressziót észleltem.

20·080 mg anyag adott:

46·410 mg CO<sub>2</sub>-t és 8·695 mg H<sub>2</sub>O-t.

21·485 mg anyag adott:

49·970 mg CO<sub>2</sub>-t és 10·765 mg H<sub>2</sub>O-t.

A C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> képlet alapján számított a értékek:

C = 63·2%, H = 5·2%.

Kísérletileg talált értékek:

C = 62·99%, H = 5·21%, C = 63·44%, H = 5·56%.

<sup>1</sup> loc. cit.

<sup>2</sup> F. Mauthner: Journ. für prakt. Chemie (2), 84, 403 (1913).

<sup>3</sup> F. Mauthner: Journ. für prakt. Chemie (2), 107, 104 (1923).



A két analízis különböző termékre vonatkozik. A vegyület állandó összetételét az alább ismertetett diacetylszármazék segítségével is ellenőriztem. A vegyület különböző előállításainál, amelyeknél az alkalmazott aluminium-chlorid mennyiségét tág határok között változtattam, mindig ugyanaz a 91—92 C<sup>0</sup>-on olvadó diacetylszármazék képződött.

A vegyület könnyen oldódik vízben, acetonban, alkoholban és aetherben. A termék nehezen oldódik hideg benzolban, melegben könnyen. Az oxyketon vizes oldata vaschloriddal ibolyaszínű színeződést mutat. A vegyület további jellemzésére p.-nitrophenylhidrazonját és semicarbazonját állítottam elő.

1 g resacetophenont feloldottam 30 cm<sup>3</sup> vízben, lehűtöttem szobahőmérsékletre és 1 g semicarbazidchlorhidrátot és 1·4 g natriumacetátot adtam hozzá. Hétórai állás után a semicarbazon majdnem teljesen kiválott. A vegyületet további tisztítás céljából kevés alkoholban oldottam, csontszénnel színtelenítettem és jegesvízbe állítottam.

7·300 mg anyag adott:

1·38 cm<sup>3</sup> nitrogént (25 C<sup>0</sup>, 718 mm).

A C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> képlet alapján a számított érték:

$$N = 20·09 \%$$

Kísérletileg talált érték:

$$N = 20·17 \%$$

A vegyület színtelen tűkben kristályosodik, amelyek könnyen oldódnak alkoholban és acetonban.

1 g resacetophenont feloldottam 20 cm<sup>3</sup> 50 %-os ecetsavban és 1 g p-nitrophenylhydrazon ecetsavas (50 %-os) oldatával elegyítettem. Rövid hevítés után a hydrazon kiválott; ezt további tisztítás céljából 50 %-os ecetsavból átkristályosítottam. Vörös 236—237 C<sup>0</sup>-on olvadó tűkben válik ki.

6·000 mg anyag adott:

0·795 cm<sup>3</sup> nitrogént (19 C<sup>0</sup>, 723 mm).

A C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> képlet alapján számított érték:

$$N = 14·62 \%$$

Kísérletileg talált érték:

$$N = 14·54 \%$$

A hydrazon könnyen oldódik alkoholban és acetonban. A vegyület oldhatatlan benzolban.

### *A 3,5-dioxyphenyl-1-methylketon metilálása a 3,5-dimethoxyphenil-1-methylketonná.*

1 g resacetophenont feloldottam 100 cm<sup>3</sup> 10 %-os nátronlúgban és 10 cm<sup>3</sup> dimethylszulfáttal közönséges hőmérsékleten 25 percig erősen ráztam. Ezután még 20 cm<sup>3</sup> 10 %-os nátronlúg hozzáadása után félóra hosszat visszafolyó hűtővel hevítettem. Az oldatot kihülése után aetherrel kioldottam, az oldószert elpárologtattam. A visszamaradó terméket 10 cm<sup>3</sup> ecetsavban



(50 %-os) oldva, 0.5 g nitrophenylhydrazin ecetsavas (10 cm<sup>3</sup> 50 %-os) oldatával lelegyítettem. Rövid hevítés után a hydrazon kivált; ezt további tisztítása céljából 50 %-os ecetsavból átkristályosítottam. A vegyület, mint azt előzőleg megadtam,<sup>1</sup> 157—158 C<sup>0</sup>-on olvadt és egy régebben előállított preparátummal összekeverve, nem mutatott az olvadáspont-meghatározáskor depressziót.

6.880 mg anyag adott:

0.835 cm nitrogént (19 C<sup>0</sup>, 718 mm).

A C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> képlet alapján számított érték:

$$N = 13.33 \%$$

Kísérletileg talált érték:

$$N = 13.22 \%$$

Az aetherrel kivont folyadékban már részlegesen alkilált termékek voltak, amelyek az oldat megsavanyítása és aetherrel való kivonás után a fentebbi módon újból dimethylsulfattal teljesen alkilálhatók.

#### *Diacetyl-3,5-dioxyphenyl-1-methylketon.*

1 g resacetophenont 20 cm<sup>3</sup> jégcetben oldva, 50 cm<sup>3</sup> acetylchloridot adtam hozzá és egy félóra hosszat a visszafolyó hűtővel hevítettem, majd sok vízzel elegyítettem és egy ideig hidegben állni hagytam. A kivált acetylszármazékot leszűrtem, vízzel kimostam és agyagtányéron kiszáritottam. Forró ligroinból való átkristályosítás közben csontszénnel szintelenítettem. Szintelen tűkben válik ki, amelyek 91—92 C<sup>0</sup>-on olvadnak.

21.660 mg anyag adott:

48.050 mg CO<sub>2</sub> és 9,620 mg H<sub>2</sub>O-t.

A C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> képlet alapján a számított értékek:

$$C = 61.0\%, \quad H = 5.1\%.$$

Kísérletileg talált értékek:

$$C = 61.06, \quad H = 4.93\%.$$

A vegyület könnyen oldódik alkoholban, benzolban és meleg ligroinban, hideg ligroinban ellenben nehezen. Az acetylszármazékot a következő módon lehet resacetophenonná elszappanosítani: 1 g acetylszármazékot feloldunk 30 cm<sup>3</sup> alkoholban, 2.5 g káliumacetatot adunk hozzá és 2½ óra hosszat hidrogénáramban visszafolyó hűtővel hevítjük. Az oldatnak hidrogénáramban való kihűlése után 14 cm<sup>3</sup> 2× normal kénsavval elegyítjük, a kivált káliumsulfátot leszűrjük és alkohollal jól kimossuk. Az oldatot vacuumban 40 C<sup>0</sup>-on szárazra bepárologtatjuk. A visszamaradó terméket kétszer melegvízbe helyezzük át, miközben csontszénnel szintelenítjük és az oldatot jegesvízbe helyezzük. A vegyület 147—148 C<sup>0</sup>-on olvadt meg és összes tulajdonságaiban azonosnak bizonyult a 3,5-dioxyphenyl-1-methylketonnal.

<sup>1</sup> loc. cit.



19.975 mg anyag adott :

46.570 mg CO<sub>2</sub>-t és 9,830 mg H<sub>2</sub>O-t.

A C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> képlet alapján a számított értékek :

C = 63.2%, H = 5.2%.

Kísérletileg talált értékek :

C = 63.14%, H = 5.46%.

A kiindulási anyaggal összekeverve az olvadáspont meghatározásánál nem mutatott depressziót.

E munkát különben folytatom.

### Die Synthese eines neuen Resacetophenons.

Von dem Resorcin leiten sich drei isomere Monomethylketone ab, von denen bis jetzt nur zwei bekannt sind. Nencki und Sieber<sup>1</sup> haben die asymmetrische Verbindung durch Einwirkung von Eisessig und Zinkchlorid auf Resorcin dargestellt. Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Resorcindiäthyläther nach der Friedel-Craft'schen Reaktion erhielten als Nebenprodukt Claus und Huth<sup>2</sup> die vizinale Verbindung. Unbekannt ist bisher das symmetrische Derivat. Dem grossen Interesse halber, welche diese Verbindung wegen seinen Beziehungen zu verschiedenen Naturstoffen hat, habe ich seine Synthese versucht. Dies ist mir auch gelungen nach dem vor kurzem für das neue Gallacetophenon ausgearbeitete Verfahren.<sup>3</sup> Als Ausgangskörper wählte ich das Metadimethoxyphenylmethylketon, welche Verbindung bereits früher<sup>4</sup> von mir durch Ketonspaltung der bei Kondensation des 3,5-Dimethoxybenzoesäureesters mit Essigsäuremethylester bei Gegenwart von metallischem Natrium entstehenden 3,5-Dimethoxybenzoylessigesters dargestellt worden ist. Die Entalkylierung dieser Verbindung erfolgt glatt durch Aluminiumchlorid auf den in Chlorbenzol gelösten Äther. Die Konstitution des Oxyketons wurde dadurch bewiesen, dass die Substanz in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat behandelt in 3,5-Dimethoxyphenyl-1-Methylketon übergeht eine Verbindung, die früher<sup>5</sup> auf eindeutigen Wege von mir synthetisch gewonnen worden war. Hienach ist die Konstitution des neuen Resacetophenons als 3,5-Dioxyphenyl-1-Methylketon erwiesen. Aus diesem Resacetophenon mit Acetylchlorid dargestellte Diacetylprodukt konnte im Wasserstoffstrome in alkoholischer Lösung mittels Kaliumacetat verseift werden und lieferte ein Produkt, welches in allen Eigenschaften mit dem Ausgangsmaterial identisch ist.

Erschienen im Journ. für prakt. Chemie 115, 274 (1927). F. Mauthner.

<sup>1</sup> Journ. für prakt. Chemie (2) 23, 147, 537 (1881).

<sup>2</sup> Journ. für prakt. Chemie (2) 53, 39 (1896).

<sup>3</sup> Journ. für prakt. Chemie (2) 115, 1 (1927).

<sup>4</sup> Journ. für prakt. Chemie (2) 107, 103 (1923).

<sup>5</sup> loc. cit.

### Egy új resorcylaldehyd szintézise.<sup>1</sup>

Mauthner Nándor-tól.

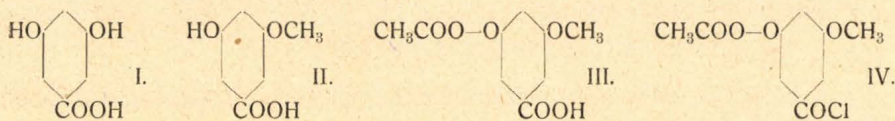
A természetben előforduló, a divarintól leszármazó növényi anyagok, mint a divaricatsav és a divaricatsav,<sup>2</sup> részlegesen alkylált származékok.

<sup>1</sup> A budapesti Pázmány-Péter tud.-egyetem II. számú kémiai intézetében készült dolgozat. Szerző előadta a chemical szakosztály 1927. évi október hó 25-én tartott 222. ülésén.

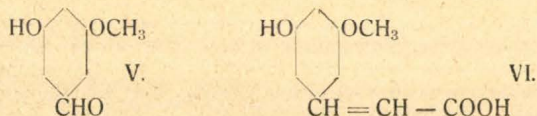
<sup>2</sup> O. Hesse: Journal für prakt. Chemie (2), 83, 42 (1911).



Szintézis útján eddig csak a nem alkylált (divarin)<sup>1</sup> származékokat állították elő. A részlegesen alkylált származékok szintézise céljából a metadioxybenzoészav (I.) részleges alkylációját tettem tanulmány tárgyává. Egy molekula nátronlúgnak és dimethylsulfátnak egy molekula metadioxybenzoészavra való hatásakor nem sikerült a reakció termékei között a monomethylresorcylovat (II.) elkülöníteni.



Midőn ellenben előző, a gallussavmethylester részleges alkylációjával végzett<sup>2</sup> vizsgálataimmal egyezően, ez esetben is, ha egy molekula metadioxybenzoészavmethylesterre egy molekula nátriumhidroxidot és dimethylsulfátot hagyunk hatni, úgy sikerül a monomethylmetadioxybenzoészavat (II.) előállítani. A monomethylmetadioxybenzoészav lúgos közegben chlorszénsavasmethyl behatására a 3-carbomethoxy-5-methoxy-1-benzoesavvá (III.) alakul át. E savból és phosphorpentachloridból a 3-carbomethoxy-5-methoxy-1-benzoylchlorid (IV.) képződött. A savchloridnak katalitikus redukciójakor hidrogénnel Rosenmund eljárása szerint a 3-carbomethoxy-5-methoxy-1-benzaldehid létesült. Ez utóbbi vegyületet hidrogénáramban híg nátronlúggal elszappanosítva a 3-oxy-5-methoxy-1-benzaldehidet (V.) nyerjük. Mint első alkalmazását ez



új resorcyaldehidnek megkísérletem a 3-oxy 5-methoxy 1-fahéjsavnak szintézisét. E vegyület előállítása sikerül a Knoevenagel-féle szintézis szerint, ha a 3-oxy-5-methoxy-1-benzaldehidet malonsavval kondenzáljuk piperidin jelenlétében, úgy egyidejű szénsavkiválás közben mindjárt a 3-oxy-5-methoxy-1-fahéjsav képződik. (VI.)

### Kísérleti rész.

#### 3-oxy-5-methoxy-1-benzoesav.

Legelőször megkísérletem a metadioxybenzoészav közvetlen methylálása útján dimethylsulfáttal és nátronlúggal a monomethylmetadioxybenzoészavat előállítani. E kísérletek sikertelenek voltak, mert a sav methylezési termékei között a monomethylestert nem sikerült elkülöníteni. Jobb eredménnyel járt az előző, a gallussavnál végzett kísérleteimmel egyezően, ebben az esetben is a metadioxybenzoészavmethylesternek a methylálása. Ez estert már előzőleg Herzig<sup>3</sup> is kis mennyiségben előállította. A vegyületnek nagyobb mennyi-

<sup>1</sup> F. Mauthner: Journal für prakt. Chemie (2), 108, 109 (1924); Math. és Természettud. Ért. 1925, 74.

<sup>2</sup> F. Mauthner: An. 449, 102 (1926).

<sup>3</sup> Herzig und Epstein: Mon. 29, 668 (1908).



ségben való előállítását célszerűen a következőképpen eszközöljük: 200 g metadioxybenzoesavhoz 400 cm<sup>3</sup> tömény methylalkoholt adunk és 20 percig száraz sósavgázt vezetünk be. A reakcióelegyet ezután 6 óra hosszat a vízfürdön visszafolyó hűtővel hevítjük és ezután az alkoholt egy harmad térfogatára desztilláljuk le. A visszamaradó terméket aetherrel jól kivonjuk és az aetheres oldatot kétszer híg szódaoldattal átrázzuk. Az aetherikus oldatot nátriumsulfáttal szárítjuk, az aethert lepároljuk és a visszamaradó terméket 400 cm<sup>3</sup> forró vízből kristályosítjuk át. A nyerstermék sötétkék színű festőanyagot tartalmaz, amelyet háromszori csontszénnel való kezelés által különíthetünk el. Az oldat lehűlésekor kiváltott estert leszűrjük és ezen termék a Herzig által előzőleg megadott tulajdonságokkal bír. Termelés 85 g. Az anyalúg töményítése útján még 10 g estert nyerünk. Végül az anyalúg teljes bepárlásakor még 16 g estert állíthatunk elő.

10 g metadimethoxybenzoesavmethylestert erős rázás közben kis részletekben hozzáadagolunk 2·4 g nátriumhidroxidnak és 25 cm<sup>3</sup> víznek kihűlt oldatához, ezután pedig egynéhány percig az ester teljes feloldásáig rázzuk az oldatot. A methylezés végett 6 cm<sup>3</sup> dimethylsulfátot adunk az oldathoz, hideg vízzel jól lehűtjük s egy félóra hosszat közönséges hőmérsékleten rázzuk. A reakcióelegyet ezután 50 cm<sup>3</sup> 10%-os nátronlúggal lúgossá tesszük, jól lehűtjük és aetherrel kivonjuk. Az aether lepárlása után 1 g anyag marad vissza, amely a közelebbi vizsgálatkor metadioxybenzoesavmethylesternek bizonyult. A lúgos oldatot 30 cm<sup>3</sup> tömény sósavval megsavanyítjuk, majd 40 g szilárd vízmentes nátriumkarbonátot adunk hozzá. A lehűlt oldatot aetherrel kivonjuk és az oldószer ledesztillálása után visszamaradó terméket benzolból kristályosítjuk át, miáltal 0·2 g változatlan kiindulási anyagot nyerünk. Az oldatot sósavval megsavanyítjuk, aetherrel kivonjuk és az aethert ledesztilláljuk. A visszamaradó terméket 50 cm<sup>3</sup> benzollal egy félóra hosszat a vízfürdön kivonjuk, miáltal 0·15 g metadimethoxybenzoesavat nyerünk. A benzollal kivont anyagot 30 cm<sup>3</sup> vízből átkristályosítjuk, miközben csontszénnel színtelenítjük. Termelés 3·1 g. Ez eljárást még kétszer 25 cm<sup>3</sup> vízzel megismételjük, miáltal 1·5 g tiszta 3-oxy-5-methoxy-1-benzoesavat nyerünk.

20·710 mg anyag adott:

43·270 mg CO<sub>2</sub>-t és 8·970 mg H<sub>2</sub>O-t.

A C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> képlet alapján a számított értékek:

C = 57·14%, H = 4·76%.

Kísérletileg talált értékek:

C = 56·97%, H = 4·81%.

A vegyület színtelen tükben válik ki, amelyek 202—203 C<sup>0</sup>-on olvadnak. A termék igen könnyen oldódik alkoholban és acetonban. A oxysav alkoholos oldata vaschlорidddal nem ad színeződést.

### 3-carbomethoxy-5-methoxy-1-benzoesav.

8·7 g monomethyl α-resorcylovat 103·5 cm<sup>3</sup> n. nátronlúgban feloldotam, és hűtőkeverék segélyével az oldatot megfagyásig lehűtöttem. Ezután 30 perc leforgása alatt három részletben erős rázás közben 5·4 g chlorszén-



savasmethylt adagoltam az oldathoz, miközben minden egyes alkalomkor a reakcióelegyet erősen lehűtöttem. Az oldatot megsavanyítva, a kiváló carbomethoxyszármazékot leszűrtem, vízzel jól kimostam és csontszénnel való színtelenítés közben híg acetontól átkristályosítottam. Termelés 10·4 g.

19·720 mg anyag adott:

38·340 mg  $\text{CO}_2$ -t és 8·070 mg  $\text{H}_2\text{O}$ -t.

A  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6$  képlet alapján a számított értékek:

$\text{C} = 53·1\%$ ,  $\text{H} = 4·4\%$ .

Kísérletileg talált értékek:

$\text{C} = 53·01\%$ ,  $\text{H} = 4·54\%$ .

A vegyület 145—146  $^\circ\text{C}$ -on olvad, könnyen oldódik acetonban és meleg benzolban. Ligroinban a vegyület hidegen oldhatatlan, melegben könnyebben oldódik.

### *3-carbomethoxy-4-methoxy-1-benzoylchlorid.*

14·6 g finomra porított és kiszáritott carbomethoxy-methoxy- $\alpha$ -resorcylosavat egy frakcionáló lombikban 30  $\text{cm}^3$  száraz chloroformmal leöntöttem, a lombik elvezetőcsövét a külső nedvesség távoltartására chlorcalciumszénnel láttam el és 17 g porított phosphorpentachloridot adtam hozzá. Az első heves reakció után az elegyet még tíz percig vízfürdőn melegítettem. Az illanó termékeket vacuumban, 40  $^\circ\text{C}$ -ot nem meghaladó hőmérsékleten, ledesztilláltam és a visszamaradó terméket 150  $\text{cm}^3$  meleg ligroinból átkristályosítottam. Az oldatot jeges vízbe állítva a chlorid kiválik, melyet leszűrtem és petroleumaetherrel jól kimostam. Termelés 18·8 g.

0·2277 g anyag adott:

0·1325 g  $\text{AgCl}$ -t.

A  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_5\text{Cl}$  képlet alapján számított érték:

$\text{Cl} = 14·51\%$ .

Kísérletileg talált érték:

$\text{Cl} = 14·40\%$ .

A chlorid színtelen tűkben válik ki, amelyek nem élesen 57—58  $^\circ\text{C}$ -on olvadnak. A chlorid könnyen oldódik benzolban és chloroformban.

### *3-carbomethoxy-5-methoxy-1-benzaldehyd.*

5 g chloridot feloldottam 15  $\text{cm}^3$  száraz toluolban, hozzáadtam 2 g paladiumbaryumsulfátkatalizátort és 110  $^\circ\text{C}$ -on 6 óra hosszat száritott hidrogénáramot vezettem rajta keresztül. Ezután még melegen a katalizátort leszűrtem és meleg benzollal jól kimostam. Az oldatot vacuumban 40  $^\circ\text{C}$ -ot nem meghaladó hőmérsékleten ledesztilláltam és a visszamaradó terméket vacuumexsiccatorba helyeztem. A tisztítást tovább nem folytattam, hanem alábbi módon mindjárt elszappanosítottam.



### 3-oxy-5-methoxy-1-benzaldehyd.

11·6 g carbomethoxyterméket 100 cm<sup>3</sup> alkoholban oldva, Woulf-féle palackba öntöttem és a levegőt hidrogénnel kiszorítjuk. Ezután 44·5 cm<sup>3</sup> 2×n. nátronlúgot csepegtettem belé, miközben folyton hidrogént vezetem át a reakcióelegyen és egy óra hosszat közönséges hőmérsékleten állni hagytam. Így az aldehyd nátriumsója legnagyobbbrészt kiválik. Ezután 48 cm<sup>3</sup> 2×n. kénsavat csepegtettem az oldathoz és azt vacuumban 40 C<sup>0</sup>-on bepárolagtattam. Az oldat töményítése közben az aldehyd kiválik, melyet szűrés után agyagtányéron megszáritottam. Termelés 5·9 g. Az anyalúgnak aetherrel való kivonásával még 1 g aldehydét nyertem. A vegyület további tisztítása céljából az aldehydét ligroinból átkristályosítottam, miközben csontszénnel színtelenítettem. Még egyszer meleg vízből átkristályosítva egész tisztán nyertem az aldehydét (1 g aldehydre 30 cm<sup>3</sup> víz szükséges). Az aldehyd szintelen tűket képez, amelyek 130—131 C<sup>0</sup>-on olvadnak.

20·830 mg anyag adott:

48·380 mg CO<sub>2</sub>-ot és 10·190 mg H<sub>2</sub>O-t.

A C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> képlet alapján a számított értékek:

C = 63·15%, H = 5·26%.

Kísérletileg talált értékek:

C = 63·32%, H = 5·43%.

A vegyület könnyen oldódik jégecetben és benzolban, ligroinban nehezen oldódik. Az aldehyd további jellemzése céljából még a p. nitrophenylhydrazont és a semicarbazont állítottam elő.

1 g aldehydét feloldottam 20 cm<sup>3</sup> 50%-os ecetsavban és az oldatot felmelegítve 1 g. p. nitrophenylhydrazin meleg ecetsavas (20 cm<sup>3</sup> 50%-os) oldatával elegyítettem. A hydrazon rögtön kiválik; ezt további tisztítása céljából 50%-os ecetsavból kristályosítottam át.

7·430 mg anyag adott:

1·025 cm<sup>3</sup> nitrogént (19 C<sup>0</sup>, 712 mm).

A C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> képlet alapján a számított érték:

N = 14·63%.

Kísérletileg talált érték:

N = 14·76%.

A hydrazon vörös tűkben válik ki, amelyek 221—222 C<sup>0</sup>-on olvadnak. A vegyület könnyen oldódik alkoholban, de majdnem oldhatatlan benzolban.

1 g aldehydét 20 cm<sup>3</sup> alkoholban oldottam, 1 g semicarbazidchlorhydrátot és 1·2 g nátriumacetátot, mindkettőt kevés vízben oldva adtam hozzá. Három óra hosszat visszafolyó hűtővel vízfürdőn hevítettem, ezután sok vizet adtam hozzá és hosszabb ideig állni hagytam. A vegyületet további tisztítás céljából meleg vízből átkristályosítottam és csontszénnel színtelenítettem.



7.120 mg anyag adott:

1.30 cm<sup>3</sup> nitrogént (19 C<sup>0</sup>, 721 mm).

A C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> képlet alapján a számított érték:

$$N = 20.09\%$$

Kísérletileg talált érték:

$$N = 19.97\%$$

A semicarbazon szintelen tűket képez, amelyek 197—198 C<sup>0</sup>-on olvadnak. A vegyület könnyen oldódik alkoholban, acetonban, igen nehezen benzolban.

### 3-oxy-5-methoxy-1-fahéjsav.

1 g aldehydet és 1 g malonsavat 20 cm<sup>3</sup> alkoholban oldottam és 1 g piperidinnel háromnegyed óra hosszat vízfürdön melegítettem. A visszamaradó terméket 20 cm<sup>3</sup> vízben oldottam és 10 cm<sup>3</sup> 10%-os kénsavval megsavanyítva éjjelen át állni hagytam. A kivált kristályokat leszűrtem, vízzel kimostam és további tisztítás céljából vízből kristályosítva csontszénnel szintelenítettem.

20.100 mg anyag adott:

45.550 mg CO<sub>2</sub>-t és 9.670 mg H<sub>2</sub>O-t.

Kísérletileg talált értékek:

$$C = 61.79\%, H = 5.35\%.$$

A C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> képlet alapján a számított értékek:

$$C = 61.86\%, H = 5.15\%.$$

A sav szintelen tűket képez, amelyek 198—199 C<sup>0</sup>-on olvadnak. A vegyület könnyen oldódik alkoholban, acetonban és jégecetben; nehezen oldódik hideg vízben, melegben könnyen.

A vizsgálatot folytatom.

### Die Synthese eines neuen Resorcyaldehyds.

Die in der Natur vorkommenden bisher bekannten von dem Divarin sich ableitenden Pflanzenstoffe wie die Divaricatinsäure und Divaricatsäure<sup>1</sup> sind partielle alkylierte Derivate. Synthetisch sind bisher die nicht alkylierten (Divarin)<sup>2</sup> Verbindungen dargestellt worden. Um die Synthese auch der partiellen alkylierten Verbindungen in Angriff zu nehmen, beschäftigte ich mich zunächst mit der Untersuchung der partiellen Alkylierung der Metadioxybenzoesäure. Bei der Untersuchung der Einwirkung von 1 Mol. Alkali und Dimethylsulfat auf 1 Mol. Metadioxybenzoesäure konnte die Monomethylmetadioxybenzoesäure unter den Reaktionsprodukten nicht gefasst werden. Als indessen entsprechend früheren<sup>3</sup> Erfahrungen, die bei der partiellen Alkylierung des Gallussäuremethylesters gemacht wurden, auch hier auf 1 Mol. Metadioxybenzoesäuremethylester 1 Mol. Alkali und Dimethylsulfat einwirken gelassen wurde, so konnte die bisher unbekannte Monomethylmetadioxybenzoesäure dargestellt werden. Die Monomethylmetadioxybenzoesäure lieferte in alkalischer Lösung mit Chlorkohlensäuremethyl die 3-Carbomethoxy-5-Methoxy-1-Benzoesäure.

<sup>1</sup> O. Hesse: Dies Journ. (2) 83, 42 (1911).

<sup>2</sup> F. Mauthner: Dies Journ. (2) 198, 100 (1924).

<sup>3</sup> F. Mauthner: An. 449, 102 (1926).



Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid entstand daraus das 3-Carbomethoxy-5-Methoxy-1-Benzoylchlorid. Bei der katalytischen Reduktion nach der Rosenmund'schen Reaktion mit Wasserstoff bildete sich der 3-Carbomethoxy-5-Methoxy-1-Benzaldehyd. Die letztere Verbindung konnte im Wasserstoffstrom durch verdünnte Lauge zum 3-Oxy-5-Methoxy-1-Benzaldehyd verseift werden. Als erste Anwendung dieses neuen Resorcyaldehyds für synthetische Zwecke führte ich die Synthese der 3-Oxy-5-Methoxy-1-Zimmtsäure aus. Die Synthese dieser Säure gelingt nach dem Knoevenagel'schen Verfahren durch Kondensation des 3-Oxy-5-Methoxy-1-Benzaldehyds mit Malonsäure bei Gegenwart von Piperdin, wobei unter gleichzeitiger Kohlensäureabspaltung sogleich die 3-Oxy-5-Methoxy-1-Zimmtsäure entsteht.

Erschienen im Journ. für prakt. Chemie 116, 314 (1927).

F. Mauthner.

## Borostyánkői pseudophit elemzése.

Vavríneck Gábor-tól.

Vasmegyének jelenleg idegen fennhatóság alatt levő részében, a Tarcsafürdő melletti Borostyánkőn fordul elő a *pseudophit*, melyet először Joh. W. Lenk<sup>1</sup> fedezett fel az ottani serpentinbányában. Ő mindjárt helyesen felismerte, hogy a pseudophit a serpentintől különböző ásvány, amit a „*Serpentin-Agath*“ névvel akart kifejezésre juttatni, egyúttal egyzersmind azt is, hogy ez az ásvány a serpentinhez hasonló és épp oly könnyen megmunkálható, sőt lágysága folytán még alkalmasabb kisebb tárgyak készítésére.<sup>2</sup> Wartha vizsgálta<sup>3</sup> meg behatóbban ezt az ásványt, melyet általában „nemes serpentin“-nek neveztek s az általa közzétett elemzés alapján arra a következtetésre jutott, hogy ez a Hauer-féle morvországi pseudophittal azonos.

Két, Borostyánkőről származó darabot vizsgáltam meg, melyeket eddig serpentinnak tartottak.

Az I. számmal jelzett darab, mely eredetileg levélnyomónak készült, egy ottani kereskedésből származik, melyben ebből az anyagból faragott különböző cikkek, mint helyi érdekesség, kaphatók. Színe hagymazöld, halványabb foltokkal, karca zöldesfehér, vékony pikkelye szürkészölden áttetsző. Fénytelen, csiszolva viaszfényű. Tömött, vaskos; törése egyenetlen-pikkelyes. Igen szívós, kalapáccsal nehezen törhető, ellenben fűrészszel, vésővel könnyen és jól megmunkálható. A zöld alpanyagba egy piszkosfehér rostos anyag erei vannak ágyazva, ezt Ia.-val jelöltem meg. Ezt a darabot Richter János cukorgyári tisztviselő úrtól kaptam.

<sup>1</sup> Joh. W. Lenk: Neue Entdeckung eines Steines nach systematischer Benennung des unterzeichneten Erfinders Serpentin-Agath zum wesentlichen Zweck und Erweiterung der Mineralogie auch technisch-ökonomischer Gegenstände mit Hinsicht auf die Beförderung des Kommerzes im Staate. Wien, 1802, bei Joh. Karl Schuender.

<sup>2</sup> Ezt a munkát, valamint Wartha-nak a következőkben idézett közleményét részletesen ismerteti Krenner a Természettudományi Közlönyben, 49. évf., (1917), 360—366.

<sup>3</sup> Wartha: Földtani Közlöny 16 (1886), 79—83.



A II. sz. darab a néhány éve megszűnt Lehner-tanintézet (Budapesten) ásványgyűjteményéből való és „Serpentin, Borostyánkő, 1899” jelzéssel volt ellátva. A gyűjteményt teljes egészében a soproni Szt. Orsolya-zárda vásárolta meg gyűjteményének gyarapítása céljából és mint kétes darabot, juttatta hozzám vizsgálatra ezt az ásványt. Színe sötét olajzöld, sárgásszínű foltokkal; karca szürkészöld, vékony élein alig áttetsző. Tömött, vaskos; törése leveles, pikkelyes. Ebben is megtalálhatók egy selyemfényű pikkelyes és rostos anyag erei, melyeknek színe a sárgásfehér, világoszöld és okkersárga közt váltakozik (jelzése II-a.).

Az elemzéshez felhasznált anyag csakis olyan letört darabkákból áll, melyeknek szerkezet és szín tekintetében való egyenmőségére különös gonddal ügyeltem. Az elemzés módszerei a szokásosak; a feltárást hol HF-val, hol  $\text{KNaCO}_3$ -tal végeztem<sup>1</sup> s a párhuzamosan végzett meghatározások középértékeit közlöm. A ferro-vas meghatározásához az anyagot zárt üvegcsőben 80%-os kénsavval 200 C°-nál tártam fel és  $\text{KMnO}_4$ -tal titráltam.

## Elemzési adatok.

	I.	II.	Ia.	IIa.
Súlyvesztés 100°-ig...	0·45	0·96	1·43	1·28
150°-ig...	0·00	0·08	—	0·09
200°-ig...	0·11	0·14	0·75	0·17
232°-ig...	0·01	0·00	—	0·10
410°-ig...	0·35	0·65	1·91	1·08
sötétvör. izz.	7·65	10·00	9·78	11·29
vil.-vörös izz.	4·51	1·31	1·71	1·17
	13·08	13·14	15·58	15·18
$\text{H}_2\text{O}$ ...	13·08	13·14	—	15·18
$\text{SiO}_2$ ...	32·82	38·39	—	39·55
$\text{Al}_2\text{O}_3$ ...	17·37	5·84	—	4·15
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ ...	0·34	5·37	—	2·05
$\text{MgO}$ ...	34·38	36·66	—	38·85
$\text{FeO}$ ...	2·47	0·43	—	—
$\text{CaO}$ ...	0·17	—	—	—
	100·63	99·83	*	99·78
Mol.-arányok:				
$\text{H}_2\text{O}$ ...	0·726	0·729	—	0·842
$\text{SiO}_2$ ...	0·544	0·637	—	0·656
$\text{RO}$ ...	0·890	0·915	—	0·964
$\text{R}_2\text{O}_3$ ...	0·172	0·091	—	0·054
* Elegendő anyag hiánya miatt Ia-ból csak qualit. vizsgálatot végezhettem: sok $\text{SiO}_2$ és $\text{MgO}$ , igen kevés $\text{Al}_2\text{O}_3$ és $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , nyomokban $\text{CaO}$ .				

<sup>1</sup> A sósavas feltárást hosszadalmas és tökéletlen lefolyása miatt mellőztem.



A Tschermak-féle orthochlorit-arányt (serpentin : amesit) kiszámítva a következő képletekhez jutunk:

- |      |                                     |      |                                |
|------|-------------------------------------|------|--------------------------------|
| I.   | $\text{Sp}_{5.43} \text{At}_{4.57}$ | vagy | $\text{Sp}_{1.19} \text{At}_1$ |
| II.  | $\text{Sp}_{7.47} \text{At}_{2.53}$ | „    | $\text{Sp}_{2.95} \text{At}_1$ |
| III. | $\text{Sp}_{8.15} \text{At}_{1.85}$ | „    | $\text{Sp}_{4.4} \text{At}_1$  |

Tschermak beosztása szerint az I. sz. ásvány a *pennin*-fajhoz tartozik, melynek előttünk fekvő tömött változatát Hauer<sup>1</sup> *pseudophit*-nak nevezte el. A II. sz. darab a pennin és serpentin közé esik és Tschermak szerint a serpentinhez volna csatolandó, noha sokkal közelebb áll az előbbihez.

A Wartha által megvizsgált és pseudophitnak meghatározott borostyánkői ásvány összetételéből a  $\text{Sp}_{4.33} \text{At}_{5.57}$  vagy  $\text{Sp}_1 \text{At}_{1.31}$  képlet adódik ki, melynél fogva ez a darab tulajdonképpen a *klinochlor*-fajhoz tartozik. Ugyanez az eset más lelőhelyekről származó pseudophitoknál is előfordul, t. i. hogy az összetételből számított orthochlorit-arány a pennin-fajra megállapított határon ( $\text{Sp}_1 \text{At}_1$  —  $\text{Sp}_3 \text{At}_2$ ) kívül esik. Erre a tapasztalatra való tekintettel a pseudophit fogalmát ki lehetne terjeszteni a többi közeleső orthochloritnak, nevezetesen a klinochlorinak tömött, finomszemcséjű változataira, valamint a pennin és serpentin közé eső, de előbbihez közelebb álló hasonló ásványokra.<sup>2</sup>

A pseudophitok belsejében talált világosabb pikkelyes és rostos erek anyaga az Ia. kvalitatív és a IIa. quantitativ vizsgálat szerint serpentin.

#### Analyse von Pseudophit.

Den ersten Pseudophit hatte Joh. W. Lenk im Jahre 1802 in Borostyánkő, nächst Tarcsafürdő entdeckt. Jetzt wurden zwei von Borostyánkő stammende Pseudophite untersucht, um dieselben zu identifizieren. Die Untersuchung ergab, dass das eine Stück laut Analyse ein wahrer Pseudophit ist, das zweite musste nach Tschermak als ein Serpentin betrachtet werden, obwohl die Zusammensetzung dem Pseudophit sehr nahe kommt. Die lichterem schuppigen Einschlüsse und Adern bestehen aus Serpentin.

G. Vavrinecz.

<sup>1</sup> Hauer: Sitzungsber. Wiener Akad. 1885. 162.

<sup>2</sup> Erre részletesebben, valamint egyéb ezzel szoros kapcsolatban levő kérdésre a jövőben még visszatérni szándékozom.



## APRÓ KÖZLEMÉNYEK.

*Dr. Windisch Richárd-tól.*

**Laboratóriumi asztallapoknak fekete színűre való pácolása.** Amint Georg Ádám dr.<sup>1</sup> írja, úgy tartósság, mint tetszetősség tekintetében kitűnően bevált az alábbi előírás szerint végrehajtott pácolás: I. számú oldat 60 g anilin, 90 g tömény sósav, 60 g tömény kénsav, 2000 g víz. II. számú oldat 120 g nátriumbichromat, 120 g tömény kénsav, 2000 g víz.

Széles ecset segítségével hat ízben telítjük az I. számú oldattal a simára legyalult asztallapot. Minden újabb befestés alkalmával bevárjuk, míg a fa jól beitta a megelőző festést, s az meg is száradt. Erre természetesen később, amikor a fa felszíne már meglehetősen telített, valamivel több idő kell.

Utána teljesen azonos módon a II. számú oldattal végezzük a befestést. Minden újabb beecsetelést akkor alkalmazzuk, amidőn a megelőző már teljesen megszáradt.

Az asztal lapja a legutolsó beecsetelések alkalmával telített sötétfekete színűre változott. Egyenlő mennyiségű paraifint és paraffinolajat lehetőleg kevés ligroinban oldjunk fel és két ízben jól dörzsöljük be eme oldattal a befestett asztallapot. A második bedörzsölést az első után nyolc nappal alkalmazzuk. Majd tisztító gyapjúval ledörzsöljük a paraffinfölösleget.

Az említett kezelésben részesült asztallap nagyon szép bársonyfekete színűre változott. Mindig kifogástalanul megtisztítható és chemiai behatásokkal szemben tökéletesen érzéketlen.

Felfrissítés céljából elégséges, ha évente az asztallapot a fentebb említett paraffinoldattal ledörzsöljük. Utólagos festés fölösleges, mintán a fa már jól beitta az előbbi kezelés alkalmával az oldatokat s semmiféle behatás sem változtatja meg a színt.

Dr. A. Watzel<sup>2</sup> kitűnőnek találta saját tapasztalatai alapján az alábbi laboratóriumi asztalpácot. Elkészítjük az alábbi három oldatot: 1. 145 g sósavasanilin, 1000 g víz. 2. 20 g rézchlorid, 20 g jégecet,  $\frac{1}{2}$  g vanadinchlorid, 1000 g víz. 3. 35 g káliumbichromat, 15 g tömény kénsav, 1000 g víz. — Az első számú oldattal három ízben bekenjük az asztallapot, s amidőn az a harmadik bemázolástól még kissé nedves, gyorsan és bőséges mennyiségben bekenjük a második számú oldattal úgy, hogy a fa azt jól be is igya.

<sup>1</sup> Chemiker-Zeitung 1927. évi 51. kötet, 46. lap.

<sup>2</sup> Chemiker-Zeitung, 1927. évi 51. kötet, 142. lap.



Beszáradás után forró állapotban mázoljuk a fára a harmadik számú oldatot, s végezetül paraffinkenőccsel fényesítjük a száraz asztallapot, majd ledörzsöljük a paraffinkenőcs fölöslegét. A fa az említett kezelés következtében sötétfekete színt öltött, saválló és annak további ápolása és gondozása nagyon egyszerű.

**Hővédő szemüveg.** Amint a Chemiker-Zeitung (1927. évi 51. kötet, 521. lap) írja, a jenai Zeiss-cég újabb hővédő szemüveget hoz forgalomba, amely kémiai üzemekben, laboratóriumokban talál alkalmazást. E szemüveg világoskékzöld színű üvegből készül, amely nem bocsátja át az ibolyántúli sugarakat, s sokkal átlátszóbb, mint az eddigelé használt kéküvegű szemüveg.

## KÖNYVISMERTETÉS.

**Lehrbuch der physikalischen Chemie in elementarer Darstellung,** John Eggert; Leipzig, S. Hirzel. 1926, IX + 538 oldal. Ára füzve 24 márka, kötve 26 márka.

Noha a külföldi irodalomban szép számmal találhatók fizikai-kémiai tankönyvek, Eggert J. e műve mégis hézagot pótlónak nevezhető. Az eddigi hasonló irányú művek nagyrészt vagy túl bővek, vagy túl nagy matematikai apparatussal dolgozók, vagy túl népszerűek ahhoz, hogy a fizikai-kémiával foglalkozni kezdők bevezetésül, a fizikai-kémia tárgya és problémái iránt érdeklődő más szakkal foglalkozók tájékozódásul célszerűen használhassák. Eggert könyve ez igényeknek nagy mértékben megfelel.

Az anyagot nagyjából a következő sorrendben tárgyalja: az első részben az atomelmélettel foglalkozik a kinetikus gázelmélet, a thermodynamika és a quantumelmélet egyszerűbb tételei kapcsán. A második rész a testek tulajdonságairól szól, először az atomokról (periodusos rendszer, röntgenspektrum, atommodell), azután a molekulákról (kémiai szerkezet, a testek tulajdonságai, mint a szerkezet függvénye), végül a halmazállapotokról. A harmadik rész a kémiai folyamatokat tárgyalja (kémiai egyensúlyok, thermochemia, elektrochemia, kinetika, photochemia). A könyv modora könnyen érthető, élvezetes, az alapfogalmakat kiemeli, több oldalról is megvilágítja. Nem tárgyalja a problémákat szigorú matematikai alapon: a legegyszerűbb differenciál- és integrálszámításon kívül magasabb matematikát nem alkalmaz. Levezetései egyszerűek, átnézetesek, nagy súlyt helyez a képletek fizikai tartalmának megvilágítására, e célt szolgálja a kísérleti eljárások leírása s a számpéldák tárgyalása is. Az elektrochemiai részben az elektrolytek újabb elmélete, melyet részletesen tárgyal, szervesen illeszkedik az anyagba. Általában mindenütt kitér az újabb eredményekre, úgy hogy nagy haszonnal forgathatják e könyvet azok is, kik a fizikai-kémia újabb haladása iránt érdeklődnek. Szinte meglepő, hogy mennyi részletkérdést felölel anélkül, hogy terjengőssé válnék. Miután a könyv ára sem túl magas, valószínű, hogy hamar nagy elterjedtségnek fog örvendeni.

*Dr. Erdey-Grúz Tibor.*



## Tudósítás a szakosztály üléseiről.

A Kir. Magyar. Természettudományi Társulat kémia-ásványtani szakosztálya ez évben is, a nyári hónapok kivételével, minden hó utolsó keddjén tartotta üléseit.

Az üléseken tartott előadások a következők voltak:

217. ülés. 1927. évi január hó 25-én:

*Buzágh Aladár*: A gélek peptizációjáról.

*Doby Géza*: Elektrolitek hatása enzimekre.

*Kertész Zoltán*: A nádcukor enzyimkiváltó hatása.

218. ülés. 1927. évi február hó 22-én:

*Gróh Gyula*: A jód oldatainak színéről.

(Összefoglaló előadás Radványiné Domby Mária, Urbanek László és Lányi Kálmán vizsgálatai alapján.

219. ülés. 1927. évi március hó 29-én:

*Brummer Ernő*: A sósav-vízgőzelegyek vezetőképességéről.

*Schmid Rezső*: A kékszínű cobaltchlorid-oldatokban foglalt komplex összetételéről.

220. ülés. 1927. évi április hó 26-án:

*Klein Pál*: Elektromos eljárás gummiárúknak kaucsuktejből való előállítására.

221. ülés. 1927. évi május hó 31-én:

*Szelestey Gyula*: Hatatómos jódmolekulák létezéséről a jód szén-disulfidos és széntetrachloridos oldataiban.

222. ülés. 1927. évi október hó 25-én:

*Kiss Árpád*: A Brønsted-féle reakciósebességi elméletről.

*Mauthner Nándor*: Új gallacetophenon és resacetophenon szintézisei.

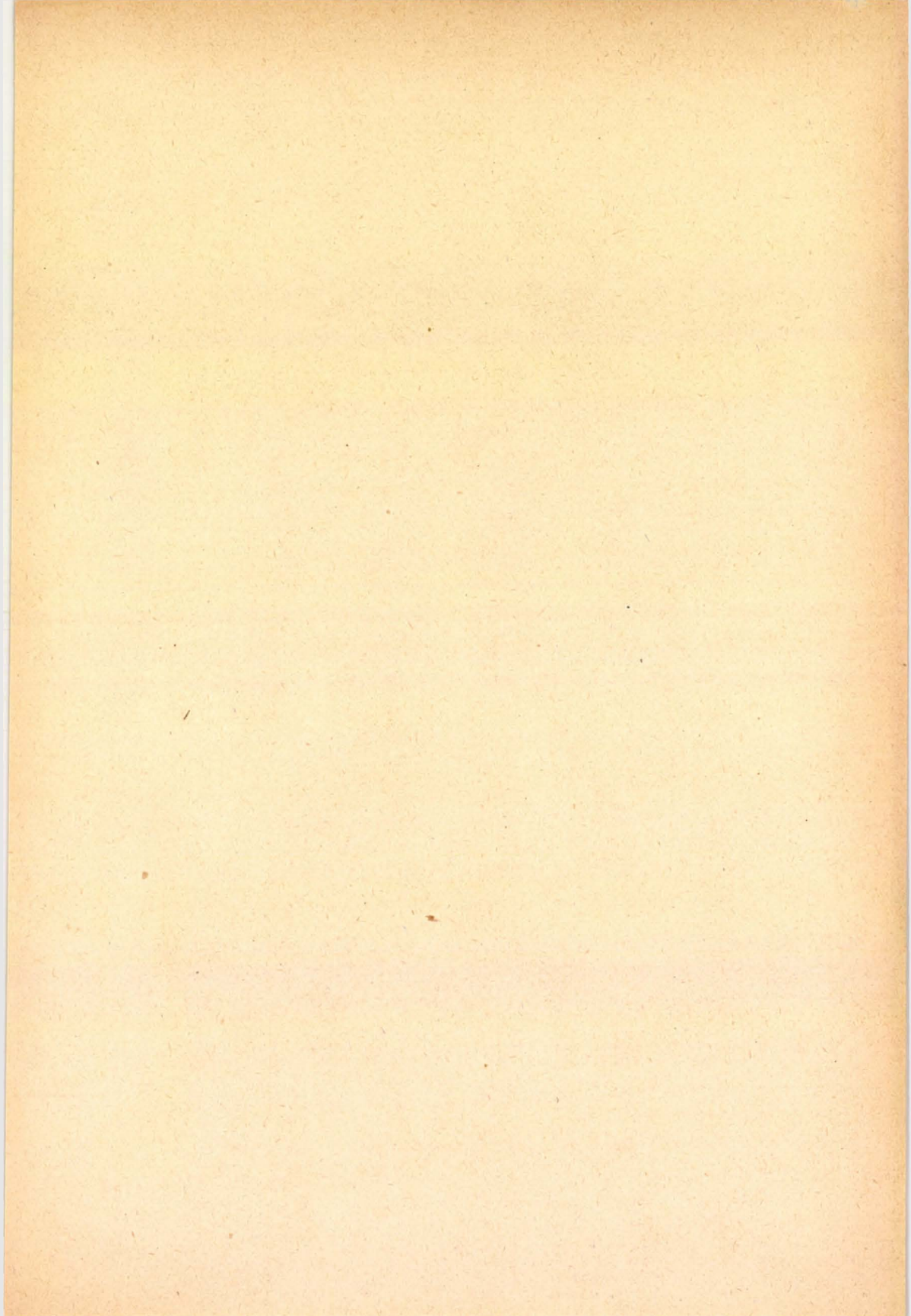
*Mauthner Nándor*: Egy új resorcylaldehyd szintézise.

223. ülés. 1927. évi november hó 29-én:

*Kocsis I. Endre*: Komplex nikkelammin-vegyületek.

*Reiner László*: Az elektrodialízis elméleti alapjai és egy egyszerű elektrodializátor ismertetése.











A Kir. M. Természettudományi Társulat kiadásában  
megjelent:

# **A MINŐSÉGI CHEMIAI ANALIZIS MÓDSZEREI**

Irta:

**DR. SCHEITZ PÁL †**

műegyetemi adjunktus.

Átdolgozta és a II. kiadást sajtó alá rendezte

**DR. PLANK JENŐ**

műegyetemi magántanár.

**Kedvezményes ára a Társulat tagjai részére 6 pengő,  
bolti ára 10 pengő.**

---

A Kir. M. Természettudományi Társulat kiadásában  
megjelent:

**DR. VUK MIHÁLY**

# **AZ ÉLELMISZEREK CHEMIAI TECHNOLÓGIÁJA**

**Kedvezményes ára a Társulat tagjai részére 8 pengő,  
bolti ára 12 pengő.**



A Kir. M. Természettudományi Társulat kiadásában  
megjelent:

# **TECHNIKAI CHEMIAI VIZSGÁLATI MÓDSZEREK**

**GLÖTZER JÓZSEF, MILLNER TIVADAR,  
DR. NÁRAY-SZABÓ ISTVÁN, DR. PLANK JENŐ,  
SARUDY BÉLA, ZACHARIÁS LÁSZLÓ ÉS  
ZIMÁNYI KÁROLY**

okl. vegyészmérnökök közreműködésével

összeállították

**KRÁLIK PÁL és SASS LÓRÁNT**

okl. vegyészmérnökök.

A 19 ív terjedelmű munkában egybe vannak gyűjtve azon vizsgálati módszerek, melyek legjobban használhatók bizonyos meghatározások elvégzéséhez, tehát sok fáradságtól kiméli meg a vegyészt, mert nem kell nagy szakmunkákban vagy folyóiratokban felsorolt eljárások után kutatnia és a legmegfelelőbbet saját tapasztalatai alapján kiválasztania.

== A KÖNYV BOLTÍ ÁRÁ 18 PENGŐ. ==

Kedvezményes ára a Társulat tagjai részére 12 pengő.

Azon Tagtársainknak, akik a Magyar Chemiai Folyóirat 1927. és 1928. évfolyamaira is előfizetnek, 2 pengő 50 fillér pótdíj befizetése után a Titkári hivatal postán elküldi.